

# **Paramagnetische Mehrkernkomplexe mit Hydrochinon-Liganden**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
Günter Margraf  
aus Büdingen  
Frankfurt am Main, 2004

Vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. H. Schwalbe

Gutachter: (1) Prof. Dr. M. Wagner, (2) Prof. Dr. B. O. Kolbesen

Datum der Disputation: 08.10.2004

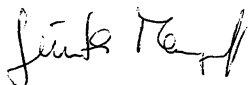
## Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation über

# **Paramagnetische Mehrkernkomplexe mit Hydrochinon-Liganden**

selbstständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus schriftlichen Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der entsprechenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, .....



Günter Margraf

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2001 bis Mai 2004 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main unter der Anleitung von Prof. Dr. Matthias Wagner durchgeführt.



## Danksagung

Mein großer Dank gilt meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Matthias Wagner, für die Ausgabe des reizvollen Themas, die intensive fachliche Diskussion, die manchmal auch weniger fachlichen Hilfestellungen (die ich ganz bestimmt nicht vergessen werde) und insbesondere für die Möglichkeit, auf verschiedenen internationalen Konferenzen die große, weite Welt der anorganischen Chemie kennenzulernen und nun meine Post-Doktoranden-Phase vorbereiten zu können.

Herrn Dr. Hans-Wolfram Lerner danke ich für die unzählbaren, theoretischen wie praktischen, Anregungen.

Einen sehr großen Dank möchte ich an alle (aktuellen und ehemaligen) Mitglieder der Arbeitsgruppe richten, die zum wunderbaren Arbeitsklima beigetragen haben (Prof. Dr. Matthias Wagner und Dr. Hans-Wolfram Lerner natürlich eingeschlossen): Susanne Bieller, Dr. Fang Chenje, Birgit Dissinger, Monika Haberecht, Julia Heilmann, Tonia Kretz, Theresa Kückmann, Gabi Otto, Ingeborg Sängler, Frauke Schödel, Beate Wagner, Oliver Dietz, Franz Dornhaus, Dr. Shengli Guo, Alireza Haghiri, Dr. Kuangbiao Ma, Kai Ruth, Matthias Scheibitz, Dr. Stefan Scholz (*unvergessen*), Hans-Peter Weiss und Dr. Fan Zhang. Wahrscheinlich werde ich euch vermissen...

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Dr. Jan W. Bats und Dr. Michael Bolte waren ausgesprochen wichtige Hilfen für mich, im Reich der paramagnetischen Metallzentren nicht gänzlich den Durchblick zu verlieren. Vielfältige Unterstützung habe ich auch durch Edith Alig, Antje Berendes, Hannelore Brill, Ilona Priess, Claudia Rittmeyer, Anja Schulz, Horst Balzer, Dr. Lothar Fink, Reinhold Gutberlet, Michael Röder, Dr. Olav Schiemann und den Mitarbeitern der NMR-Service-Abteilung erfahren. Einen großen Dank möchte ich an alle Mitarbeiter der DFG-Forschergruppe 412 richten, insbesondere an Eva Dahlmann, Prof. Dr. Michael Lang, Dr. V. Pashchenko, Dr. A. V. Prokofiev, Mark Thomson, Prof. Dr. Björn Winkler und Dr. Bernd Wolf.

Um die Wortwiederholungen auf die Spitze zu treiben: Ein wirklich sehr großes Dankeschön möchte ich meiner Familie aussprechen, insbesondere meiner Mutter, die mir viele Dinge erst ermöglicht hat, und meinem Vater, der meinen Einstieg in die akademische Laufbahn leider nicht erleben durfte.



# **0      Inhaltsverzeichnis**

0	Inhaltsverzeichnis — V
0.1	Abkürzungsverzeichnis — X
1	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse und der zugehörigen Literatur — 1
1.1	Einleitung — 2
1.1.1	Dimensionalität von Spinsystemen — 3
1.1.2	Aufgabenstellung — 5
1.1.3	Zielverbindungen — 7
1.1.4	Literaturübersicht — 8
1.1.4.1	Metall-Komplexe mit $\sigma$ -gebundenen <i>para</i> -chinoiden Liganden — 10
1.1.4.2	Metall-Komplexe mit $\pi$ -gebundenen <i>para</i> -chinoiden Liganden — 15
1.1.4.3	Metall-Komplexe mit <i>ortho</i> -chinoiden Liganden — 16
1.2	<i>para</i> -Hydrochinon-Liganden — 24
1.2.1	(Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon- und (Pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxynaphthalin-Liganden — 24
1.2.1.1	Synthese und Charakterisierung von ( <b>2-ch</b> ) — 25
1.2.1.2	Synthese und <i>in situ</i> EPR-spektroskopische Charakterisierung der Radikalanionen ( <b>1-sc</b> ) und ( <b>2-sc</b> ) — 28
1.2.1.3	Elektrochemische Untersuchungen an ( <b>1</b> ), ( <b>2</b> ), ( <b>2-ox</b> ) und ( <b>52</b> ) — 30
1.2.2	Synthese und Charakterisierung des Schiff-Base-Liganden ( <b>54</b> ) — 31
1.3	Mononukleare Koordinationsverbindungen mit <i>para</i> -Hydrochinon-Liganden — 33
1.3.1	Umsetzungen von (Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon-Liganden mit Übergangsmetall-Ionen — 33
1.3.2	Umsetzungen von <i>para</i> -Hydrochinon-basierten Schiff-Base-Liganden mit Übergangsmetall-Ionen — 34

- 1.3.2.1      Synthesen der Verbindungen (55)-(62) und Festkörperstrukturen  
von (55)-(59) und (61)-(62) — 34
- 1.3.2.2      Magnetische Untersuchungen an (55), (60) und (62) — 40
- 1.3.2.3      Elektrochemische Untersuchungen an (55) und (56) — 42
- 1.4            Synthese von Metallkomplexen zum Aufbau dinuklearer  
*para*-Hydrochinon-Komplexe — 43
- 1.4.1           2,2'-Bipyridin-Addukte von Übergangsmetall-Bis(trimethylsilyl)amiden — 44
- 1.4.1.1        Festkörperstrukturen von (63), (64), (65), (67) und (68) — 46
- 1.4.2           TMEDA-Komplexe an Cu<sup>II</sup>-Ionen — 50
- 1.4.2.1        Festkörperstrukturen von (69) und (71) — 51
- 1.4.3           PMDTA-Komplexe an Cu<sup>II</sup>-Ionen — 52
- 1.4.3.1        Festkörperstrukturen von (72)-(78) — 54
- 1.5            Dinukleare Koordinationsverbindungen mit  
*para*-Hydrochinon-Liganden — 60
- 1.5.1           Umsetzungen von 2,2'-Bipyridin-Addukten (64)-(66) mit (2) — 60
- 1.5.2           Umsetzung von (70) mit (2) — 61
- 1.5.3           Umsetzungen von Cu<sup>II</sup>-PMDTA-Komplexen (73)-(75)  
mit (2) und (2-Br) — 63
- 1.5.3.1        Synthesen von (81) und (82) — 63
- 1.5.3.2        Festkörperstrukturen von (81) und (82) — 66
- 1.5.3.3        Magnetische Untersuchungen an (81) und (82) — 67
- 1.5.3.4        Elektrochemische Untersuchungen an (81) — 69
- 1.6            Koordinationspolymere mit *para*-Hydrochinon-Liganden — 70
- 1.6.1           Koordinationspolymere von Cu<sup>II</sup>-Ionen und (2) — 71
- 1.6.1.1        Synthese, Festkörperstruktur und Kristallwachstum von (86) — 71
- 1.6.1.2        Synthese und Festkörperstruktur von (87) — 73

---

1.6.1.3	Magnetische und akustische Untersuchungen an (86) — 74
1.6.2	Koordinationspolymere von Fe <sup>III</sup> -Ionen und (2) — 77
1.7	Redoxreaktionen zwischen Cu <sup>II</sup> -Ionen und <i>para</i> -Hydrochinon-Liganden — 80
1.7.1	Festkörperstrukturen von (90) und (91) — 82
1.7.2	Bindungsverhältnisse in (90) und (91) — 84
1.8	Synthese von (t-Bu <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> P <sub>4</sub> I <sub>2</sub> — 87
1.9	Literaturverzeichnis — 91
2	Zusammenfassung — 97
3	Vollständige Publikationsliste — 102
3.1	Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen — 103
3.2	Abstracts zu Kurzvorträgen bei wissenschaftlichen Tagungen — 104
4	Lebenslauf — 105
5	Anhang — 108
5.1	Ausgewählte Veröffentlichungen — 109
5.1.1	“One- and three-dimensional infinite arrays of Cu(I) ions exhibited by [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Br and [Cu(NH <sub>3</sub> )Cl] in the solid state” — 109
5.1.2	“Cuprophilicity? The solid-state structures of [Cu(NH <sub>3</sub> )Cl] and [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Br” — 112
5.1.3	„Synthese und Struktur des Ammoniumssequicarbonat Monohydrates (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]· H <sub>2</sub> O“ — 114
5.1.4	„Kristallstruktur des Zinkamids Zn[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> “ — 118
5.1.5	“Acoustic and magnetic anomalies near the saturation field of the S = ½ antiferromagnetic Heisenberg chain studied on a Cu(II) coordination polymer” — 121

- 5.1.6      “Coordination compounds of Cu(II) ions and  
*para*-hydroquinone ligands” — 126
- 5.1.7      “Crystal growth of a new pseudopolymorph modification  
of the polymer compound  $[\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2]_n$ ” — 128
- 5.1.8      “Quantum mechanical study of  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - $\text{Cu}^{\text{I}}$  interactions in  
cubic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}$  and monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ ” — 140





---

## 0.1 Abkürzungsverzeichnis

aq	wässrig
<i>t</i> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
cat	Catechol
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
3,6-DBbc	3,6-Dibutyl-1,2-benzochinon
3,6-DBsc	3,6-Dibutyl-1,2-semichinoat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ESI	Electrospray Ionisation
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
GGA	Gradient Generalized Approximation
GHz	Gigahertz
Gpa	Gigapascal
h	Stunde
His	Histidin
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrarot
KZ	Koordinationszahl
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Me <sub>2</sub> CO	Aceton

min	Minuten
MP2	Second Order Møller-Plesset
MS	Massenspektrometrie
NIR	Near Infrared
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OAc	Acetat
Oe	Oersted
OEt	Ethoxy
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
1,10-phen	1,10-Phenantrolin
Ph	Phenyl
PMDTA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
SCE	Standard-Kalomel-Elektrode
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TBAF	[NBu <sub>4</sub> ]F · 3H <sub>2</sub> O
TCNE	Tetracyanethylen
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropyl
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TXRF	Total Reflection X-ray Fluorescence
UV	Ultraviolett
Vis	Visible

# **1 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse und der zugehörigen Literatur**

## 1.1 Einleitung

Die Stoffgruppe der klassischen magnetischen Materialien umfasst anorganische Festkörper wie Metalle (z. B. Fe, Co, Ni), Legierungen (z. B. CoSm) und Oxide (z. B. Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Diese Verbindungen weisen d- oder f-Übergangsmetallatome als Spinträger auf und bilden dichtgepackte Festkörperstrukturen aus. In der Regel werden die Materialien durch metallurgische Prozesse oder Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen dargestellt. Ihre magnetischen Kenngrößen (Remanenz, Koerzitivfeldstärke, Sättigungsmagnetisierung und kritische Temperatur) können in weiten Grenzen variieren und damit ein breites Anwendungsspektrum abdecken.<sup>[1, 2]</sup>

Ein Nachteil besteht jedoch darin, dass die Strukturen und die physikalischen Festkörpereigenschaften klassischer magnetischer Materialien nur in eingeschränktem Maße gezielt beeinflusst werden können. Demgegenüber eröffnet das umfangreiche Repertoire der präparativen Molekülchemie nahezu unbegrenzte Möglichkeiten des kontrollierten Materialdesigns. Dem Konzept „vom Molekül zum Material“ folgend, lassen sich aus einfachen molekularen Bausteinen durch chemische Umwandlungen in Lösung gezielt komplexe, makromolekulare Strukturen aufbauen. Die Entwicklung effizienter Verknüpfungsstrategien für die einzelnen Monomere stützt sich dabei meist auf Wasserstoffbrückenbindungen, gerichtete *charge transfer*-Wechselwirkungen und Lewis-Säure-Base-Paarungen.

Das Synthesekonzept sieht zunächst den Aufbau löslicher molekularer Bausteine vor, die isoliert und auf einfache Weise charakterisiert werden können. Erst im abschließenden Reaktionsschritt werden die Einzelkomponenten zum Festkörper zusammengefügt. Auf diesem Weg sind nicht nur dessen Kristallisation aus der Lösung oder die Abscheidung in Form dünner Schichten aus der Gasphase möglich, sondern auch die Präparation von Materialien, deren magnetische Eigenschaften mit ungewöhnlichem optischem, elektrischem oder mechanischem Verhalten gekoppelt sind.

Unter dem Überbegriff „molekulare Magnete“ werden Substanzen zusammengefasst, in denen organische Moleküle entweder selbst Träger ungepaarter Elektronenspins sind (organische Radikale) oder in denen verbrückende Moleküle einen wesentlichen Beitrag zur Kopplung zwischen magnetischen Momenten liefern, die von Übergangsmetall-Ionen getragen werden.<sup>[3-7]</sup>

Als Beispiel sei die Stoffklasse der Elektronentransfer-Donor/Akzeptor-Salze erwähnt.<sup>[8-11]</sup> Einen der frühesten Vertreter stellt die Verbindung  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2][\text{TCNQ}]$  dar, welche metamagnetisches Verhalten<sup>[12]</sup> zeigt: Sie weist einen antiferromagnetischen Grundzustand auf, erfährt aber einen Phasenübergang in einen high-spin ferromagnetischen Zustand oberhalb eines kritischen Feldes von 1500 Oe. Die Festkörperstruktur zeigt lineare, parallel angeordnete Ketten, die sich aus alternierenden  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^{++}$  Radikalkationen und  $[\text{TCNQ}]^{-}$  Radikalanion zusammensetzen.<sup>[13, 14]</sup>

Für einen anderen Vertreter,  $\text{V}[\text{TCNE}]_x \cdot y\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $x \sim 2$ ;  $y \sim 0.5$ ), wurde die höchste Ordnungstemperatur gefunden, die im Bereich molekularer Magnete bislang bekannt ist ( $T_C \approx 400 \text{ K}$ ).<sup>[15]</sup>

Eine weitere bedeutende Klasse molekularer Magnete sind die Übergangsmetall-Polycyanide.<sup>[16, 17]</sup> Auch hier findet man Beispiele, deren magnetische Ordnungstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur liegen.<sup>[18, 19]</sup> Darüber hinaus konnte an der Verbindung  $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$  erstmals photomagnetisches Verhalten nachgewiesen werden.<sup>[20, 21]</sup> Im Grundzustand liegen neben paramagnetischen  $(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}(\text{NC})_{5-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ -Einheiten auch diamagnetische  $(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}(\text{NC})_{5-y}(\text{H}_2\text{O})_y$ -Einheiten vor. Einstrahlung von rotem Licht induziert einen Elektronentransfer innerhalb der diamagnetischen Fragmente von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  nach  $\text{Co}^{\text{III}}$  unter Ausbildung von low-spin  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren ( $S = 1/2$ ) und high-spin  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Zentren ( $S = 3/2$ ). Das nach Bestrahlung erhaltene Material zeigt eine größere Gesamtmagnetisierung und eine um 4 K erhöhte magnetische Ordnungstemperatur. Der photoinduzierte Elektronentransfer ist reversibel, Einstrahlung von blauem Licht führt wieder zur Ausbildung der diamagnetischen  $(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}(\text{NC})_{5-y}(\text{H}_2\text{O})_y$ -Einheiten.

### 1.1.1 Dimensionalität von Spinsystemen

Die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern werden wesentlich durch ihre Gitterdimensionalität bestimmt. Dieser Begriff beschreibt die Verknüpfung magnetischer Zentren in Form abgeschlossener Baugruppen (nulldimensional), Ketten (eindimensional), Schichten (zweidimensional) oder Netzwerke (dreidimensional).

Zur Beschreibung magnetischer Phasenübergänge verwendet man im allgemeinen zwei theoretische Modelle, das Ising- und das Heisenberg-Modell. In beiden Fällen werden permanente magnetische Momente an  $N$  Gitterpunkten eines  $n$ -dimensionalen Gittersystems positioniert. Im Falle des Ising-Modells hat jedes magnetische Moment nur zwei

Einstellungsmöglichkeiten relativ zu einer ausgezeichneten Achse, der Ising-Achse. Im Heisenberg-Modell hingegen kann jeder ungepaarte Spin in alle drei Raumrichtungen orientiert sein.

Eine magnetische Fernordnung erlaubt das Ising-Modell nur in zwei bzw. drei Dimensionen, das Heisenberg-Modell nur in drei Dimensionen.

Zur Fernordnung unterhalb der kritischen Curie-Temperatur  $T_C$  in ferromagnetischen oder ferrimagnetischen Stoffen bzw. der kritischen Néel-Temperatur  $T_N$  in antiferromagnetischen Stoffen kann es nur dann kommen, wenn die Korrelationslänge zweier Spins (der Abstand, bei dem die beiden noch miteinander wechselwirken) gegen  $\infty$  geht. Diese Randbedingung wird in dreidimensionalen Gittersystemen immer erfüllt. Dreidimensionale ferro- oder ferrimagnetische Systeme finden daher breite Anwendungen als magnetische Werkstoffe. In ideal eindimensionalen Gittersystemen können aufgrund von Quantenfluktuationen bei endlicher Temperatur prinzipiell nur endliche Korrelationslängen auftreten. Entsprechende Materialien zeigen daher keine langreichweitige Ordnung, sondern lediglich eine Nahordnung ihrer ungepaarten Spins.<sup>[22]</sup> Gerade aufgrund dieser kurzreichweitigen Korrelationen können bei eindimensionalen Systemen interessante Eigenschaften auftreten.<sup>[23]</sup> Ein ungewöhnliches Phänomen, das sich bei einigen niedrigdimensionalen Systemen zeigt, stellt der Spin-Peierls-Zustand dar, der durch starke Elektron-Phonon-Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Innerhalb einer Kette magnetischer  $S = 1/2$  Zentren findet eine Kopplung des Spin-Systems an die Gitterschwingungen (Phononen) statt. In der Folge können jeweils zwei benachbarte magnetische Momente spontan Paare ausbilden. Dieses führt zu einem kristallographischen Phasenübergang und zur Bildung eines unmagnetischen Grundzustandes gepaarter Dimere.<sup>[24, 25]</sup>

Bemerkenswerterweise zeigen eindimensionale Systeme halbzahliger Spins ( $S = 1/2, 3/2, \dots$ ) ein deutlich unterschiedliches Verhalten als entsprechende Ensembles ganzzahliger Spins ( $S = 1, 2, \dots$ ). So ist unter dem Begriff der „Haldane Vermutung“ die Fähigkeit eindimensionaler Spin-Systeme mit ganzzahligem Spin bekannt geworden, einen Singulett-Grundzustand auszubilden, der vom ersten angeregten Zustand durch eine Energielücke  $\Delta$  separiert ist.<sup>[26, 27]</sup>

Viele der sogenannten „eindimensionalen“ Heisenberg-Systeme durchlaufen bei tiefen Temperaturen einen magnetischen Phasenübergang und zeigen danach magnetische Fernordnung. In diesen Fällen tritt neben der stärkeren Kopplung  $J_{\text{intra}}$  innerhalb der Kette eine schwächere Kopplung  $J_{\text{inter}}$  zwischen benachbarten Ketten auf.

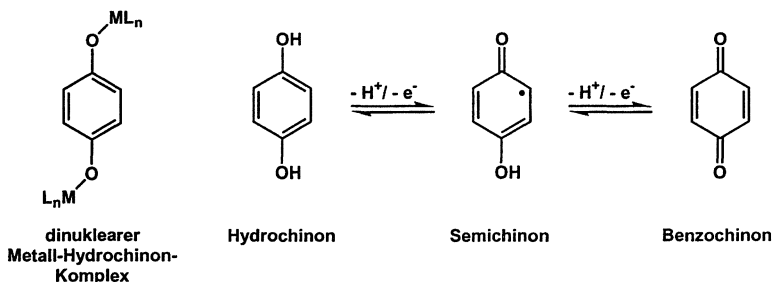
Derartige Materialien erfüllen somit nicht mehr die Kriterien streng eindimensionaler Spinsysteme. Der Grad der Eindimensionalität kann durch das Verhältnis  $\tau = |J_{\text{inter}}|/|J_{\text{intra}}|$

beschrieben werden. Je kleiner  $\tau$  ist, desto mehr nähert sich das reale System dem Grenzfall des idealen eindimensionalen Systems.

### 1.1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen gezielt niedrigdimensionale Koordinationsverbindungen dargestellt und charakterisiert werden.

Obwohl auf diesem Gebiet eine besonders rege Forschungstätigkeit zu verzeichnen ist, gibt es noch immer vergleichsweise wenige Beispiele für wohlcharakterisierte niedrigdimensionale Koordinationspolymere mit redoxaktiven Brückengliedern, deren Spinzustand durch elektrochemische Dotierung manipuliert werden kann. Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit redoxaktive *para*-Hydrochinone als Brückenliganden eingesetzt werden. Von *para*-Hydrochinon-Liganden ist zu erwarten, dass sie aufgrund ihrer starren Struktur und des vollständig konjugierten  $\pi$ -Systems als effiziente Vermittler von Spin-Spin-Kopplungen zwischen paramagnetischen Metall-Ionen wirken können. Darüber hinaus existieren von diesen Verbindungen die beiden diamagnetischen Oxidationsstufen „Hydrochinon“ und „Benzochinon“ sowie das paramagnetische „Semichinon“, die in unterschiedlichem Ausmaß mit den Orbitalen koordinierter Metalle wechselwirken sollten (Schema 1).



Schema 1: Redoxchemie der *para*-Chinone.

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Spin-Kopplungspfade innerhalb des Polymers auf elektrochemischem Wege zu beeinflussen. Weiterhin lassen sich durch

Einelektronenoxidation der organischen Brücke zur radikalischen Semichinonstufe gezielt zusätzliche ungepaarte Spins in das System einführen.

Durch Anbringen zusätzlicher Koordinationsstellen können *para*-Chinone zu bidentaten Liganden derivatisiert werden. Vielversprechende Vertreter dieser Stoffklasse stellen (Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon-Derivate dar (Abbildung 1).

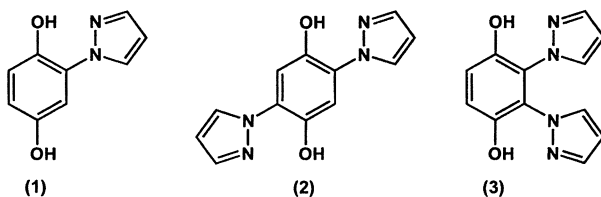
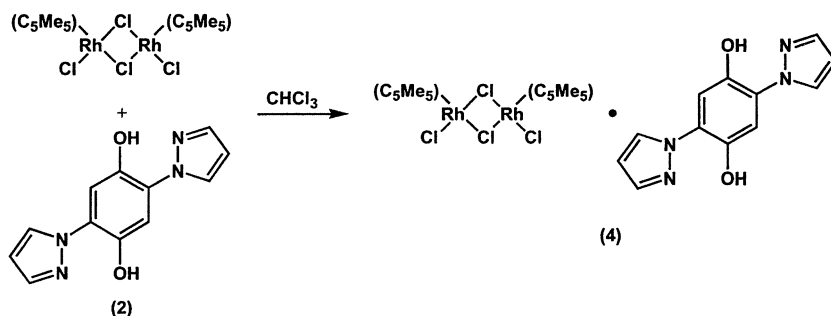


Abbildung 1: Formelbilder von 2-(Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (1), 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (2) und 2,3-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (3).

Die Synthese von 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (2) wurde bereits 1972 beschrieben.<sup>[28]</sup> Dennoch fand dieser Ligand in der Koordinationschemie kaum Verwendung. Eine Cambridge Structural Database-Recherche ergab, dass bisher keine Röntgenstrukturanalyse bekannt ist, die (2) bzw. eines seiner Derivate als Komplexligand an einem Metallzentrum zeigt. Es wurde jedoch ein Beispiel beschrieben, in dem der Versuch, (2) als Ligand in ein Cp-Rhodium-Fragment einzuführen, lediglich zur Cokristallisation der beiden Edukte führte (Schema 2).<sup>[29]</sup>



Schema 2: Umsetzung von (2) mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2$  (nach <sup>[29]</sup>).



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Mischkristallisats (**4**) zeigte, dass im Festkörper keine koordinativen Bindungen zwischen beiden Komponenten vorliegen und die Kristallpackung somit von van der Waals-Wechselwirkungen dominiert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Koordinationschemie von (**2**) untersucht und anschließend dieser Ligand zum Aufbau eindimensionaler Spinketten genutzt werden.

### 1.1.3 Zielverbindungen

Das konkrete Ziel dieser Arbeit bestand darin, folgende Verbindungsklassen zu synthetisieren und zu charakterisieren:

1. (Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon-Derivate und (Pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxynaphthalin-Derivate als Brückenliganden zur Verknüpfung zweier Metallzentren.
2. Metallkomplexe, die mit (Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon-Liganden stabile Bindungen eingehen und somit den Aufbau von Koordinationsverbindungen erlauben.
3. Mono- und dinukleare Koordinationsverbindungen (**A**) und (**B**) mit (Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon-Liganden (Abbildung 2). Diese Modellsysteme sollten der Untersuchung von Wechselwirkungen zweier (partiell oxidierter) *para*-Hydrochinon-Liganden über ein Metallzentrum hinweg bzw. zweier Metallzentren über einen (partiell oxidierten) *para*-Hydrochinon-Liganden hinweg dienen.

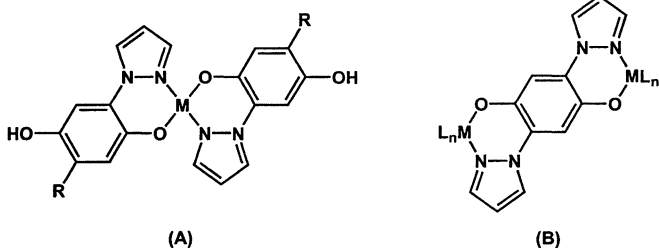


Abbildung 2: Mono- und dinukleare Zielverbindungen (**A**) und (**B**). L = sperriger Ligand; M = Metall; R = H, Pyrazol-1-yl.

4. Eindimensionale Koordinationspolymere (C) mit (Pyrazol-1-yl)-1,4-Hydrochinon-Liganden zum Studium kurz- und längerreichweitiger magnetischer Wechselwirkungen in den resultierenden Festkörpern (Abbildung 3).

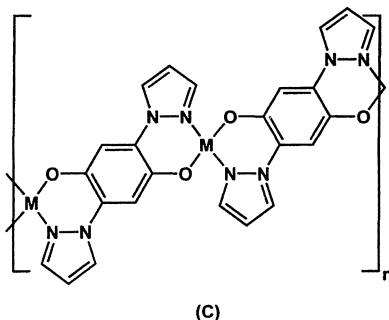


Abbildung 3: Polynukleare Zielverbindung (C).

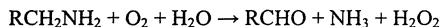
Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein besonderes Augenmerk auf  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen als Spinträger gerichtet, weil sie stabile quadratisch-planare Komplexe auszubilden vermögen, wodurch die Entstehung niedrigdimensionaler Strukturen begünstigt wird.

## 1.1.4 Literaturübersicht

*Anmerkung:* Die Bezeichnungen „*ortho*-chinoid“ und „*para*-chinoid“ werden im Folgenden als Sammelbegriffe für Liganden gleicher Substitutionsmuster (*ortho*-chinoid: 1,2-Dioxo-Verbindungen; *para*-chinoid: 1,4-Dioxo-Verbindungen) verwendet. Sie schließen alle drei möglichen Oxidationsstufen (Hydrochinon, Semichinon, Benzochinon) ein.

Chinone treten in bioanorganischen Koordinationsverbindungen als Liganden von Übergangsmetall-Ionen auf.<sup>[30]</sup> Ein Hauptaugenmerk der Untersuchungen an Metall-Chinon-Komplexen richtete sich daher auf deren Rolle als Modellverbindungen für biologische Systeme wie kupferhaltige Aminoxydasen.

Diese katalysieren die aerobe Oxidation primärer Amine zu den entsprechenden Aldehyden:<sup>[31]</sup>



Im aktiven Zentrum kupferhaltiger Aminoxidasen liegen  $[\text{Cu}(\text{his})_3(\text{H}_2\text{O})_n]^{+2+}$  Einheiten ( $n = 0, 2$ ; his = Histidin) und der peptidgebundene Cofaktor 2-(1-Amino-1-carboxyethyl)-5-hydroxy-1,4-benzochinon vor. Der Cofaktor, der sowohl das Substitutionsmuster *ortho*-chinoider als auch *para*-chinoider Liganden trägt, kann entweder 3-5 Å vom Kupfer-Ion entfernt oder koordinativ an das Kupferzentrum gebunden vorliegen (Abbildung 4).

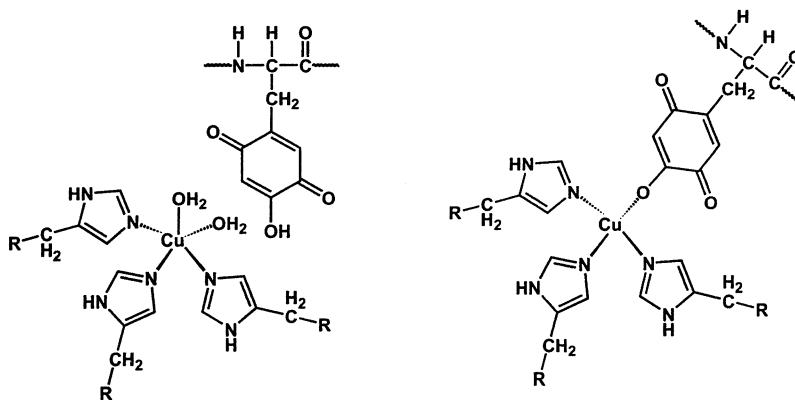


Abbildung 4: Schematische Darstellung des aktiven Zentrums kupferhaltiger Aminoxidasen.

Halcrow et al. untersuchten intensiv strukturelle Modellsysteme für derartige Aminoxidasen. Der dem aktiven Zentrum dieser Enzyme nachempfundene mononukleare Komplex (5) (Abbildung 5) zeigt ein interessantes elektrochemisches Verhalten. Es tritt eine irreversible  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ -Reduktion auf, der sich die Dekomplexierung des  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ions vom Benzochinon-Liganden anschließt.<sup>[32]</sup>

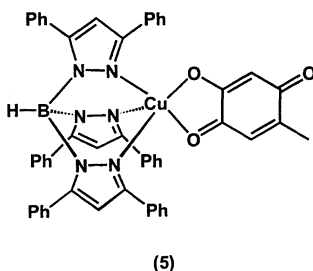


Abbildung 5: Formelbild des mononuklearen Komplexes (5).

#### 1.1.4.1 Metall-Komplexe mit $\sigma$ -gebundenen *para*-chinoiden Liganden

Als weitere Modellsysteme dienten die Verbindungen (6) und (7), die *para*-chinoide Liganden tragen (Abbildung 6).<sup>[33]</sup>

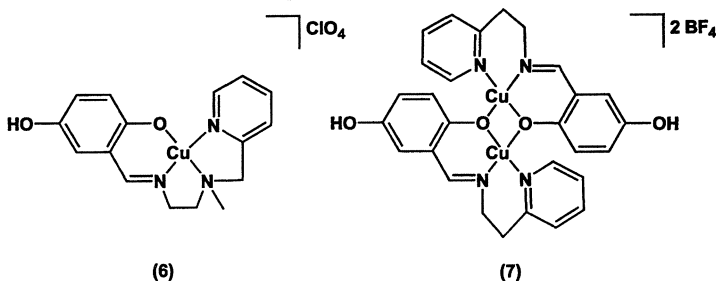


Abbildung 6: Formelbilder von (6) und (7).

Elektrochemische Untersuchungen beider Verbindungen weisen auf eine ligandenzentrierte Redoxchemie und die rasche Zersetzung der oxidierten *para*-Benzochinoncarbaldimin-Liganden hin. Im dinuklearen Komplex (7) liegt eine moderate antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen vor (Kopplungskonstante  $J = -285 \text{ cm}^{-1}$ ).

Mit Komplex (8) wurde schließlich auch ein funktionelles Modellsystem für kupferhaltige Aminoxidasen gefunden (Abbildung 7), da (8) die katalytische Dehydrierung von Hydrochinonen und  $\alpha$ -Hydroxy-Ketonen in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  bewirkt.<sup>[34]</sup>

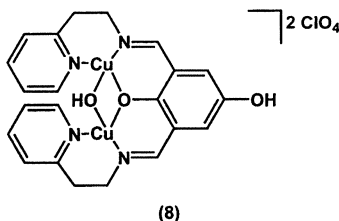


Abbildung 7: Formelbild des dinuklearen Komplexes (8).

Eine weitere Klasse biologisch relevanter Moleküle stellen *para*-Hydrochinon-Komplexe des Vanadiums dar, da Vanadium-Ionen an zahlreichen biologischen Redoxprozessen beteiligt sind.<sup>[35]</sup> Kürzlich wurden zwei entsprechende Koordinationsverbindungen mit *para*-chinoiden Liganden vorgestellt. Im dinuklearen V<sup>V</sup>-Komplex (9) liegt der Brückenligand 2,5-bis[*N,N*-bis(carboxymethyl)aminomethyl]-hydrochinon in seiner reduzierten Hydrochinon-Form vor, im tetranuklearen V<sup>IV</sup>-Komplex (10) hingegen als Semichinon (Abbildung 8).<sup>[36]</sup>

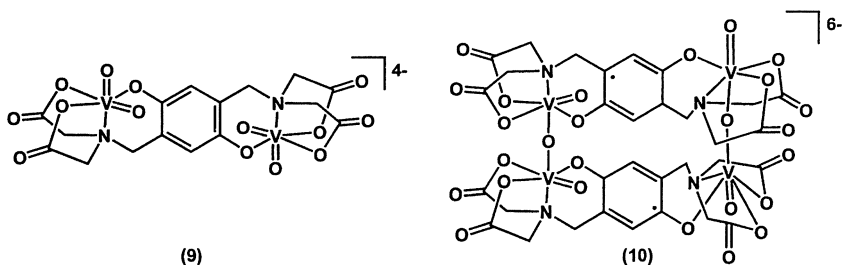
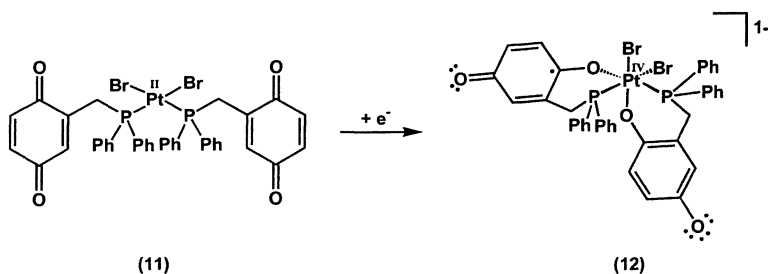


Abbildung 8: Formelbilder von (9) und (10).

Verbindung (10) ist das erste und bisher einzige Beispiel eines  $\sigma$ -gebundenen *para*-Semichinon-Metall-Komplexes, der isoliert und im Festkörper charakterisiert wurde.

Neben den bislang diskutierten Verbindungen biologisch relevanter Metalle wurden auch Komplexe des Platins, Rutheniums und Osmiums mit *para*-chinoiden Liganden untersucht. Auf elektrochemischem Wege ließ sich aus (11) der  $\sigma$ -gebundene *para*-Semichinon-Komplex (12) unter aprotischen Bedingungen synthetisieren (Schema 3).<sup>[37]</sup>



Schema 3: Elektrochemische Synthese des *para*-Semichinon-Komplexes (12).

In Verbindung (12) liegt jeweils einer der beiden Liganden in der deprotonierten Hydrochinon-Form bzw. in der radikalischen Semichinon-Form vor. Die Charakterisierung des Komplexes erfolgte mittels Cyclovoltammetrie, EPR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie. Darüber hinaus wurden elektrochemische Untersuchungen an den im Festkörper nicht strukturell charakterisierten mononuklearen *para*-Hydrochinon-Komplexen (13) und (14)<sup>[38]</sup> sowie den dinuklearen *para*-Hydrochinon-Komplexen (15), (16) und (17)<sup>[39]</sup> durchgeführt (Abbildung 9).

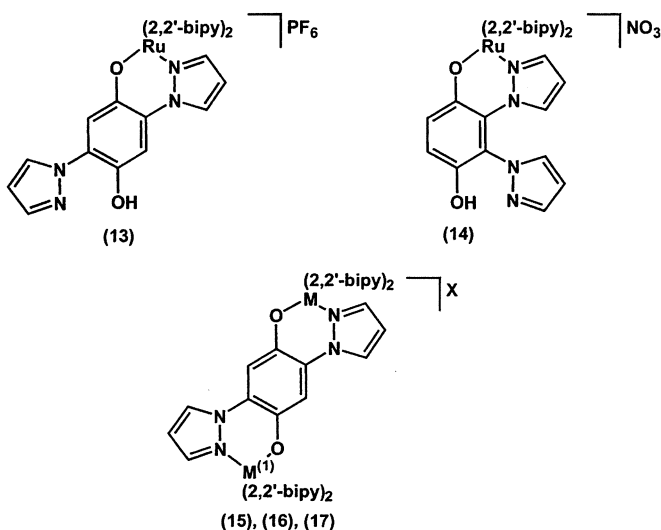


Abbildung 9: Formelbilder von (13)-(17). (15): M = M<sup>(1)</sup> = Ru, X = 2 PF<sub>6</sub>. (16): M = Ru, M<sup>(1)</sup> = Os, X = 3 PF<sub>6</sub>. (17): M = M<sup>(1)</sup> = Os, X = 3 PF<sub>6</sub>.<sup>1</sup>

Die elektrochemische Untersuchung von (13) und (14) ergab in beiden Fällen eine quasireversible Zweielektronenoxidation des koordinierten *para*-Hydrochinon-Liganden zur Benzochinonstufe.<sup>[38]</sup> Die dinuklearen Komplexe (15)-(17) zeigen jeweils vier reversible Einelektronenoxidationswellen, wobei die ersten beiden ligandenzentriert sind. Die elektronische Kommunikation zwischen den beiden Zentralmetall-Ionen der dinuklearen Verbindungen ist am größten, wenn der Brückenligand in der oxidierten *para*-Benzochinon-Form vorliegt.<sup>[39]</sup>

Neben diesen klassischen Werner-Komplexen wurden auch Koordinationsverbindungen metallorganischer Fragmente an *para*-Hydrochinon-Liganden beschrieben. So bilden einige Metallocene selbst mit unsubstituiertem *para*-Hydrochinon dinukleare Komplexe {vergleiche (18) und (19); Abbildung 10}.<sup>[40]</sup> Mit 2,5-Dimethoxy-1,4-hydrochinon konnte das Vanadocen-Derivat (20) isoliert werden (Abbildung 10).<sup>[41]</sup>

<sup>1</sup> Die Autoren postulierten, dass sich die Brückenliganden der Komplexe (16) und (17) im Oxidationszustand des Semichinons befinden.<sup>[39]</sup> Dies widerspricht allerdings der Interpretation der elektrochemischen Daten.<sup>[39]</sup> Möglicherweise liegen in (16) und (17) gemischtvalente Metallzentren M<sup>II</sup> / M<sup>(I)III</sup> bzw. M<sup>III</sup> / M<sup>(I)II</sup> vor.

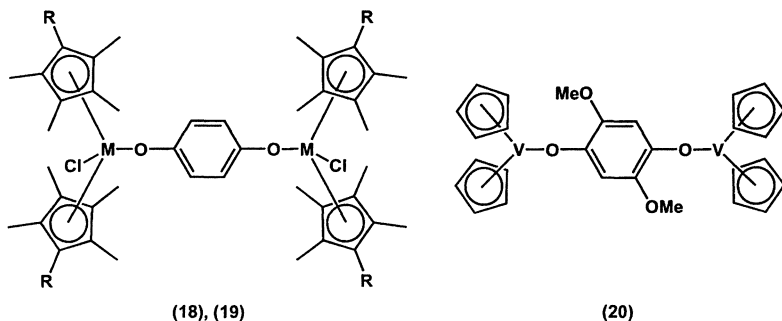


Abbildung 10: Formelbilder von (18), (19) und (20). (18): M = Zr, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

(19): M = Ti, R = CH<sub>3</sub>.

Oligonukleare Komplexe mit *para*-chinoiden Liganden sind sowohl mit makrozyklischen als auch mit polymerer Struktur bekannt. Der Metallamakrozyklus (21) wurde von Jones et al. beschrieben (Abbildung 11).<sup>[42]</sup>

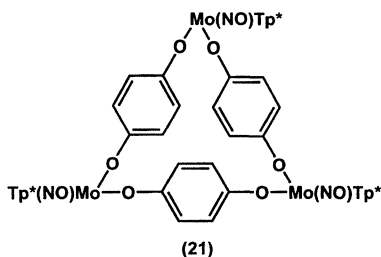
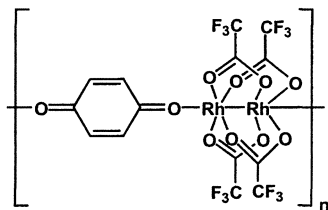


Abbildung 11: Formelbild des Metallamakrozyklus (21). Tp\* = tris-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydridoborat.

*para*-Benzochinon konnte als Brückenligand zur Verknüpfung bimettallischer tetra- $\mu$ -Carboxylato-Komplexe unter Ausbildung eindimensionaler Ketten eingesetzt werden {vergleiche die Rh<sup>II</sup>-Verbindung (22); Abbildung 12}.<sup>[43]</sup>





(22)

Abbildung 12: Formelbild des Koordinationspolymers (22).

#### 1.1.4.2 Metall-Komplexe mit $\pi$ -gebundenen *para*-chinoiden Liganden

Neben Metallkomplexen, die  $\sigma$ -Bindungen zwischen Zentralmetall und den Sauerstoffatomen des *para*-chinoiden Liganden aufweisen, sind auch Beispiele bekannt, in denen Metallatome an das  $\pi$ -System des *para*-chinoiden Liganden gebunden sind. Erstmals wurde dies an  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-Hydrochinon})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (23) mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen (Abbildung 13).<sup>[44]</sup>

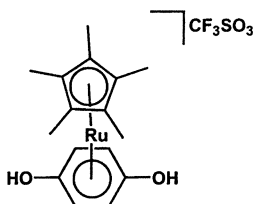
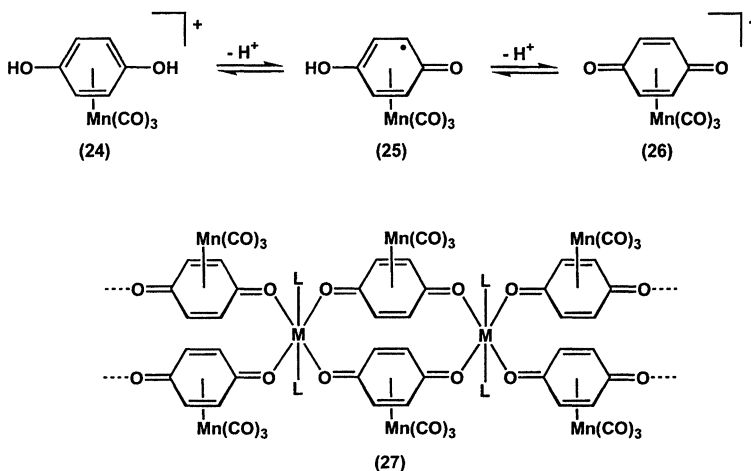


Abbildung 13: Formelbild von (23).

In der Arbeitsgruppe *Sweigart* hat man intensiv die Reaktivität von  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-Hydrochinon})]$ -Kationen (24) untersucht (Schema 4). Diese lassen sich durch Deprotonierung, welche mit einem intramolekularen Elektronentransfer verbunden ist, in elektrisch neutrale  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-Semichinon})]$ -Komplexe (25) und  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-Benzochinon})]$ -Anionen (26) überführen. Letztere konnten als Organometalloganden zum gezielten Aufbau ein- und mehrdimensionaler, kristalliner, bimetallischer Koordinationspolymere wie beispielsweise (27) verwendet werden, die sehr poröse Festkörperstrukturen aufweisen (Schema 4).<sup>[45]</sup>



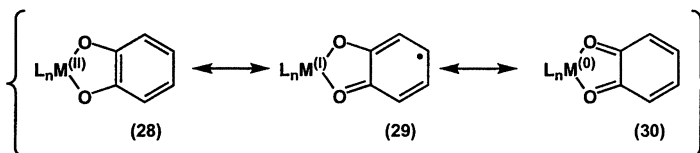
Schema 4: Koordinationsverbindungen von Hydro-, Semi-, und Benzochinon- $\pi$ -Komplexen.

M = Mn, Co, Ni, Cd; L = DMSO, Pyridin.

### 1.1.4.3 Metall-Komplexe mit *ortho*-chinoiden Liganden

Eine sehr viel reichhaltigere Koordinationschemie als von Metall-Komplexen mit *para*-chinoiden Liganden ist von Übergangsmetallverbindungen bekannt, die *ortho*-chinoide Liganden tragen.

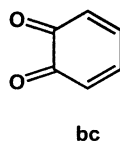
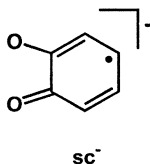
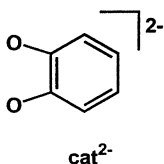
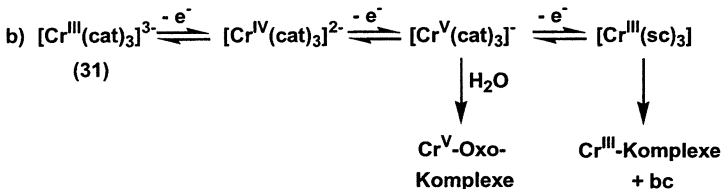
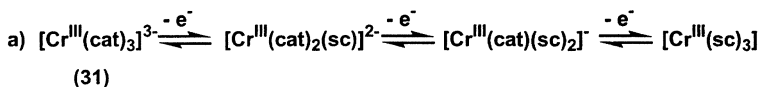
Ausgehend vom Grundkörper 1,2-Dihydroxybenzol (Catechol) konnte eine Vielzahl von Metallkomplexen isoliert und charakterisiert werden.<sup>[46-48]</sup> Die elektronischen Strukturen dieser Verbindungen lassen sich oft nur mit Hilfe mesomerer Grenzformeln beschreiben (Schema 5), da im Falle geringer Energieunterschiede zwischen den elektronischen Niveaus des Übergangsmetallions und des Liganden intramolekulare Elektronentransfer-Prozesse im Festkörper wie in Lösung zu beobachten sind:<sup>[49, 50]</sup>



Schema 5: Mesomere Grenzformeln von Catechol-, *ortho*-Semichinon- und *ortho*-Benzochinon-Komplexen (28), (29) und (30).

Sehr intensiv wurden magnetische Austauschwechselwirkungen in *ortho*-Semichinon-Metallkomplexen untersucht. Im Falle von  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3,6\text{-DBsc})_3]$  (3,6-DBsc = 3,6-Dibutyl-1,2-semichinoat) führt eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen der Liganden und dem high-spin Eisenzentrum ( $S = 5/2$ ) zu einem  $S = 1$  magnetischen Grundzustand.<sup>[51]</sup> Im Falle von  $[\text{Ni}^{\text{II}}(3,6\text{-DBbc})(3,6\text{-DBsc})_2]$  (3,6-DBbc = 3,6-Dibutyl-1,2-benzochinon) findet man hingegen keine magnetische Wechselwirkung zwischen dem  $S = 1$   $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentrum und den ungepaarten Spins der beiden Liganden.<sup>[48]</sup> Komplexe diamagnetischer Metallzentren mit Semichinon Liganden wurden ebenfalls auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. In  $[\text{Co}^{\text{III}}(3,6\text{-DBsc})_3]$  sind die ungepaarten Elektronen antiferromagnetisch gekoppelt ( $S = 1/2$  magnetischer Grundzustand), in  $[\text{Ga}^{\text{III}}(3,6\text{-DBsc})_3]$  tritt hingegen eine ferromagnetische Wechselwirkung auf ( $S = 3/2$  magnetischer Grundzustand).<sup>[52]</sup>

Koordinationsverbindungen, die sowohl redoxaktive Liganden als auch redoxaktive Metallzentren besitzen, werfen die Frage auf, ob Elektronentransferprozesse des Komplexes ligand- oder metallzentriert sind. Dieses wird kontrovers am Beispiel des  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{cat})_3]$  (cat = Catecholat) (31) diskutiert (Schema 6).



Schema 6: Diskutierte Redoxsequenzen von  $[\text{Cr}(\text{cat})_3]^{3-}$  (31) nach a) *Pierpont* und b) *Lay*.

*Pierpont* et al. postulierten anhand der Ergebnisse kristallographischer und magnetischer Untersuchungen eine rein ligandzentrierte Redoxchemie nach Gleichung a) (Schema 6).<sup>[53]</sup> Demgegenüber folgerten *Lay* et al. aus Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) Untersuchungen der *in situ* auf elektrochemischem Wege dargestellten Komplexe eine metallzentrierte Redoxchemie nach Gleichung b) (Schema 6).<sup>[54]</sup>

Ähnlich wie *ortho*-Hydrochinon-Liganden können *ortho*-Aminophenolat-Liganden in Metallkomplexen in drei verschiedenen Oxidationsstufen als *ortho*-Amidophenolat Dianion (32), *ortho*-Iminobenzosemichinon  $\pi$ -Radikal-Monoanion (33), sowie als ladungsneutrales *ortho*-Iminobenzochinon (34) vorliegen (Abbildung 14).<sup>[55]</sup>

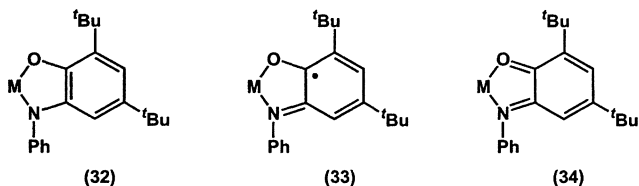


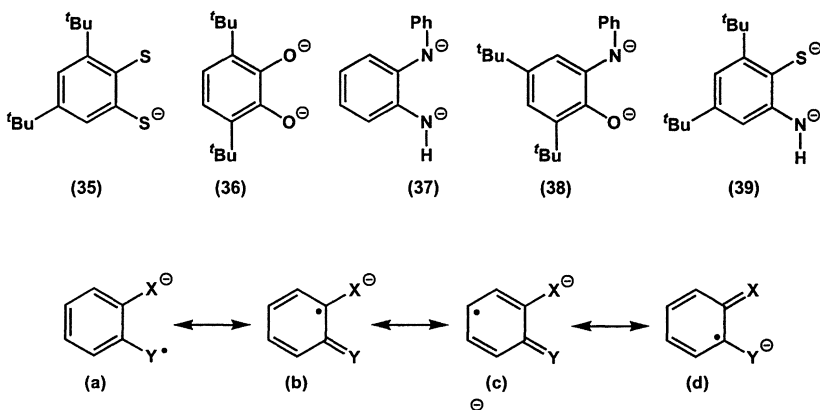
Abbildung 14: Elektronische Strukturen der *ortho*-chinoiden Metallkomplexe (32)-(34).

M = Metall.

Aktuelle Arbeiten zeigen, dass die Oxidationsstufen der Liganden in diesen Komplexen durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden können, da sich die C-C-, C-N-, und C-O-Bindungslängen in Abhängigkeit vom Oxidationszustand des Liganden signifikant verändern. So wird die schrittweise Einelektronenoxidation des komplexierten *ortho*-Amidophenolat-Liganden (32) zum *ortho*-Iminobenzosemichinon (33) und zum *ortho*-Iminobenzochinon (34) in einer Verkürzung der C-O- und C-N-Abstände um jeweils etwa 0.05 Å sichtbar. Während die C-C-Bindungen des C<sub>6</sub>-Ringes von (32) nahezu äquidistant sind (es werden Bindungslängen im Bereich zwischen 1.40 Å und 1.42 Å gefunden), beobachtet man in (33) und (34) zwei verkürzte (1.36 Å bis 1.38 Å) und vier längere C-C-Bindungen (1.43 Å bis 1.52 Å).<sup>[55]</sup>

Die magnetischen Austauschwechselwirkungen in *ortho*-Iminobenzosemichinon-Metallkomplexen wurden ebenfalls untersucht. Zwischen paramagnetischen Metall-Ionen und *ortho*-Iminobenzosemichinonen treten in Abhängigkeit von der Symmetrie des magnetischen d-Orbitals und des Liganden SOMO antiferromagnetische oder ferromagnetische Spin-Spin-Kopplungen auf.<sup>[56, 57]</sup> Wechselwirken drei Liganden über ein diamagnetisches Metallzentrum (wie Co<sup>III</sup>) hinweg, können sowohl ferromagnetische Kopplungen ( $S = 3/2$  Grundzustand) als auch antiferromagnetische Kopplungen ( $S = 1/2$  Grundzustand) auftreten.<sup>[52, 58]</sup>

Über die Frage der Ladungsdelokalisation in  $\pi$ -radikalischen *ortho*-chinoiden Komplexen wurde kürzlich berichtet (Schema 7).<sup>[59]</sup> Metallkomplexe fünf *ortho*-chinoider Liganden (35)-(39) wurden elektrochemisch einer reversiblen, ligandzentrierten Einelektronenoxidation unterzogen. In Komplexen des Liganden (35) lag das ungepaarte Elektron nach der ligandzentrierten Oxidation vorwiegend S-zentriert vor {Resonanzstruktur (a); Schema 7}, in oxidierten Komplexen der Liganden (36)-(39) erfolgte hingegen eine weitgehende Delokalisation des ungepaarten Spins über den sechsgliedrigen Ring hinweg {Resonanzstrukturen (b), (c) und (d); Schema 7}.



Schema 7: *Ortho*-chinoide Liganden (35) - (39) und deren radikalische Resonanzstrukturen

(a) - (d). X = N, O, S; Y = N, S; <sup>t</sup>Bu = tertiär-Butyl, Ph = Phenyl.

*Ortho*-chinoide Liganden bilden hauptsächlich mononukleare Metallkomplexe aus. Mittels 2,5-Dihydroxybenzochinon-Derivaten, die die Struktur motive *ortho*- und *para*-chinoider Systeme vereinen, sind hingegen auch dinukleare Verbindungen und Koordinationspolymere zugänglich, in denen vielfältige Bindungssituationen auftreten. So findet man für Dihydroxybenzochinon-Liganden monodentate (40), bidentate (41), bis-bidentate (42)/(43), bis-carbanionische (44) und  $\pi$ -gebundene Komplexe (45) sowie Koordinationspolymere (46) (Abbildung 15).<sup>[60]</sup>

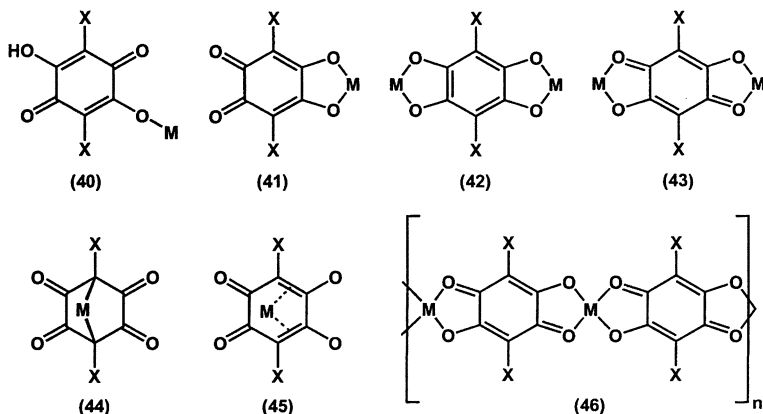


Abbildung 15: Koordinationsmuster in 2,5-Dihydroxybenzochinon-Metallkomplexen. M = Metall; X = H, Halogen, NO<sub>2</sub>, CN, OH, Alkyl, Aryl.

Die ersten magnetischen Untersuchungen an Koordinationspolymeren **(46)**  $[M(C_6O_4X_2)]_n$  **{(46a):** M = Cu<sup>II</sup>, X = H. **(46b):** M = Cu<sup>II</sup>, X = Cl. **(46c):** M = Cu<sup>II</sup>, X = Br} (Abbildung 15) zeigten eindimensionales antiferromagnetisches Verhalten mit Kopplungskonstanten  $J$  zwischen 14 K und 24 K. Eine Beschreibung der Festkörperstrukturen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde nicht durchgeführt.<sup>[61]</sup> In einer späteren Arbeit an den Koordinationspolymeren **(46b)** und **(46c)** konnten jedoch mittels EXAFS lineare Kettenstrukturen mit tetrakoordinierten Cu<sup>II</sup>-Ionen nachgewiesen werden. Magnetische Untersuchungen zeigten Kopplungskonstanten  $J = -24.5 \text{ cm}^{-1}$  **(46b)** und  $J = -22.3 \text{ cm}^{-1}$  **(46c)**.<sup>[62]</sup> Verwandte Koordinationspolymere  $[Cu(C_6O_4X_2)L_2]$ ; X = Cl, Br; L = u. a. NH<sub>3</sub>, Pyridin.<sub>n</sub> mit hexakoordinierten Cu<sup>II</sup>-Ionen zeigten im Vergleich dazu deutlich verschiedene Kopplungskonstanten  $\{-1.5 \text{ cm}^{-1} \geq J \geq -3.8 \text{ cm}^{-1}\}$ .<sup>[62]</sup> Im Falle der dinuklearen Komplexe **(43)**  $[M_2L_2(C_6O_4X_2)](ClO_4)_2$  (M = Cu; L = TMEDA; X = H, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>) (Abbildung 15) beobachtet man intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkungen mit einer Singulett-Triplett Energie-Lücke zwischen  $-17.4 \text{ cm}^{-1}$  für X = NO<sub>2</sub> und  $-3.8 \text{ cm}^{-1}$  für X = I.<sup>[63]</sup>

Den 2,5-Dihydroxybenzochinon-basierten Metallkomplexen stehen nur wenige Beispiele gegenüber, die Benzochinonmonoimine oder 2,5-Diamino-1,4-benzochinondiimine als Liganden tragen. Ausgehend vom zwitterionischen Benzochinonmonoimin **(47)**<sup>[64]</sup> bzw. vom

2,5-Diamino-1,4-benzochinondiimin Derivat (48)<sup>[65]</sup> sind mono- und dinukleare Komplexe (49) und (50) zugänglich (Abbildung 16).

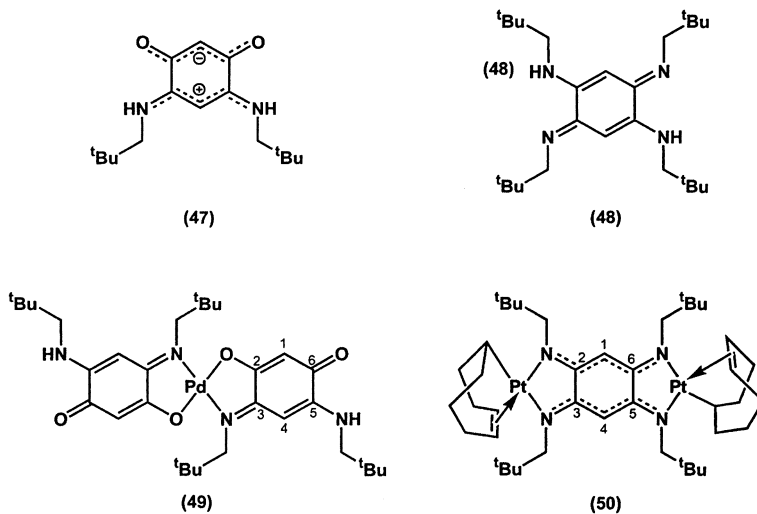


Abbildung 16: Formelbilder der Liganden (47), (48) und Metallkomplexe (49), (50).

Im Pd<sup>II</sup>-Komplex (49) liegen je Ligand zwei konjugierte, aber lokalisierte 6  $\pi$ -Elektronen-Systeme vor (O–C2–C1–C6–O; N–C3–C4–C5–N). Im Pt<sup>II</sup>-Komplex (50) wird eine elektronische Delokalisation der beiden  $\pi$ -Systeme (N–C2–C1–C6–N) und (N–C3–C4–C5–N) beobachtet, die jeweils auf die obere bzw. untere Hälfte des Liganden begrenzt ist.

Kürzlich wurden zudem dinukleare Ni<sup>II</sup>-Komplexe (51) mit 2,5-disubstituierten Aminobenzochinonen beschrieben (Abbildung 17), die eine hohe Aktivität bei der Olefinpolymerisation aufweisen.<sup>[66]</sup>



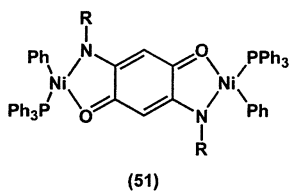


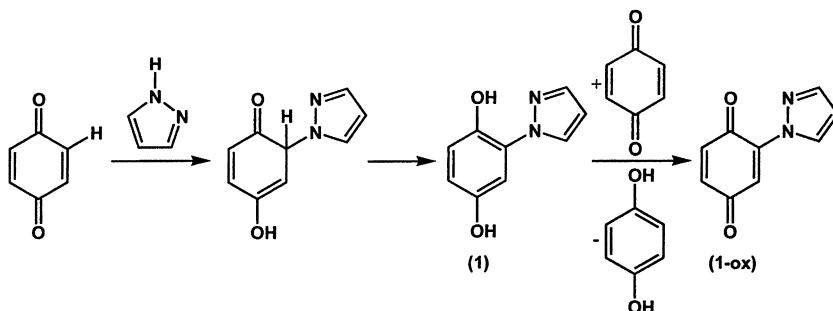
Abbildung 17: Metallkomplexe (51) von 2,5-disubstituierten Aminobenzochinonen.

R = 2,6-Dimethylphenyl; Naphthyl; Phenyl; Cyclohexyl.

## 1.2 *para*-Hydrochinon-Liganden

### 1.2.1 (Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon- und (Pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxynaphthalin-Liganden

Die Reaktionen von *para*-Chinonen mit Pyrazol- und Triazol-Derivaten wurden erstmalig durch Gauß et al. beschrieben.<sup>[28]</sup> Als Hauptprodukt der Umsetzung von Pyrazol mit *para*-Benzochinon in Ethanol charakterisierten die Autoren 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon. Weiterführende Untersuchungen von Ballesteros et al. ergaben, dass die Reaktion von Pyrazol mit *para*-Benzochinon im Sinne einer 1,4-Addition verläuft, der sich eine Keto-Enol-Tautomerie anschließt (Schema 8).<sup>[67]</sup>



Schema 8: Reaktion von Pyrazol mit *para*-Benzochinon (nach<sup>[67]</sup>).

Das hierbei gebildete 2-(Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (**1**) wird durch *para*-Benzochinon zu 2-(Pyrazol-1-yl)-1,4-benzochinon (**1-ox**) oxidiert. 2,3-Disubstituierte und 2,5-disubstituierte Produkte entstehen durch 1,4-Addition von Pyrazol an (**1-ox**) und anschließenden Protonentransfer.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reaktionen von Pyrazol mit *para*-Benzochinon bzw. 1,4-Naphthochinon im Hinblick auf eine Erhöhung der Produktselektivität und eine verbesserte Auftrennung des Produktgemisches optimiert. Die erhaltenen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert und als redoxaktive Liganden in der Synthese von Koordinationsverbindungen eingesetzt (Abbildung 18).

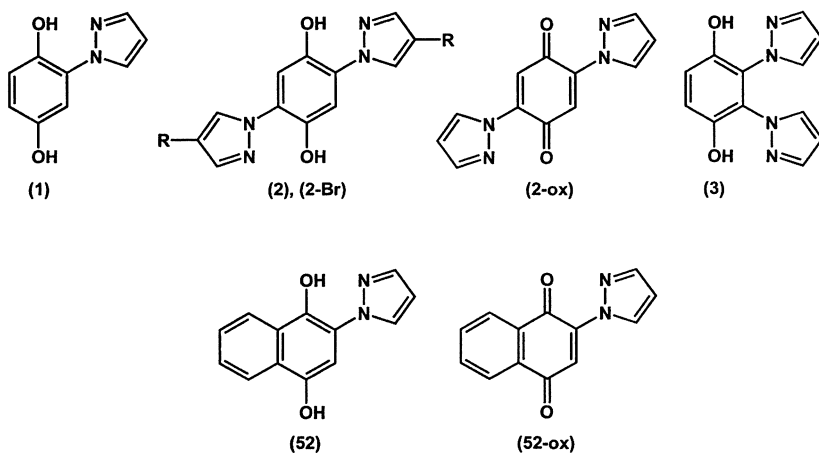
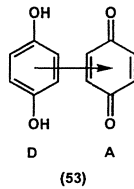


Abbildung 18: Synthetisierte (Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon- und (Pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxynaphthalin-Liganden. (2): R = H. (2-Br): R = Br.

Das Produktgemisch der Verbindungen (1), (2) und (3) wurde durch Erhitzen äquimolarer Mengen von *para*-Benzochinon und Pyrazol in Dioxan hergestellt.<sup>[68]</sup> Die Reinigung der Produkte war durch präparative HPLC möglich {Nucleoprep-Säule, 650 mm × 50 mm, 20 µm, Macherey-Nagel; Merck Hitachi L4000A UV Detektor, λ = 254 nm; SepTech Refractive Index Monitor; isokratischer Eluent (Hexan/Ethylacetat/Dichlormethan 1:1:2), Flußrate 0.1 l min<sup>-1</sup>}.<sup>[68]</sup> Die Umsetzung äquimolarer Mengen von *para*-Benzochinon und 4-Bromopyrazol in siedendem Ethanol führte zur Bildung von (1-Br), welches aus der erkalteten Reaktionslösung als mikrokristalliner Niederschlag ausfiel. Die Synthesen der Verbindungen (2-ox), (52) und (52-ox) erfolgten nach Literaturvorschrift.<sup>[28]</sup> Von den Verbindungen (1), (2), (3), (52) und (52-ox) wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.<sup>[69]</sup>

### 1.2.1.1 Synthese und Charakterisierung von (2-ch)

*para*-Hydrochinon bildet mit *para*-Benzochinon das intensiv farbige Chinhydron (53) (Schema 9).



Schema 9: Elektronische Wechselwirkungen im charge-transfer-Komplex (53) von *para*-Hydrochinon und *para*-Benzochinon.

Die Farbe ist auf einen Ladungstransfer vom elektronenreichen *para*-Hydrochinon (Donor: **D**) auf das elektronenarme *para*-Benzochinon (Akzeptor: **A**) zurückzuführen. In der Festkörperstruktur von (53) liegen coplanare, gegeneinander verschobene Schichten vor. Hydrochinon- und Benzochinon-Moleküle werden alternierend gestapelt. Man findet keine isolierten Dimere.<sup>[70]</sup> Das IR-Spektrum von (53) stellt eine Überlagerung der individuellen Schwingungsbanden von *para*-Hydrochinon und *para*-Benzochinon dar.<sup>[71]</sup>

Durch Einwirken von Luftsauerstoff auf Lösungen von 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (**2**) in Methanol konnten Einkristalle von 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-chinhydron (**2-ch**) erhalten werden (tiefbraune Nadeln, monokline Raumgruppe *C2/c*; Abbildung 19).<sup>[69]</sup> Das IR-Spektrum von (**2-ch**) zeigt sowohl die für 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (**2**) als auch die für 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-benzochinon (**2-ox**) charakteristischen Schwingungsbanden. Es traten keine neuen Schwingungsbanden auf.

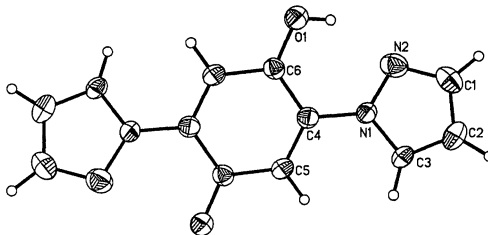


Abbildung 19: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (**2-ch**) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Die einzelnen Einheiten von 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-chinhydron liegen im Festkörper in Form coplanarer, gegeneinander versetzter Schichten vor. Dadurch werden unendliche Ketten äquidistanter symmetrieäquivalenter Moleküle gebildet, die durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind (Abbildung 20).

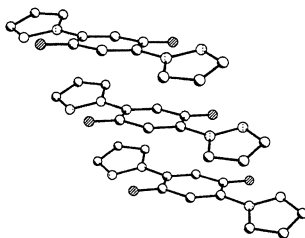


Abbildung 20: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **(2-ch)**.

Die Bindungslängen im sechsgliedrigen Ring sowie die Länge der Bindung C(6)–O(1) liegen zwischen den entsprechenden Werten von **(2)** einerseits und **(2-ox)** andererseits.

Die C–N-Bindungen zu den Pyrazolylsubstituenten bzw. die Bindungen innerhalb der Pyrazol-Ringe weisen demgegenüber in allen drei Molekülen ähnliche Längen auf. In Tabelle 1 werden ausgewählte Bindungslängen von **(2-ch)** denen von **(2)** und **(2-ox)** gegenüber gestellt:

	<b>(2)</b>	<b>(2-ch)</b>	<b>(2-ox)</b>
C(4) – C(5) [Å]	1.383	1.381	1.335
C(5) – C(6) [Å]	1.383	1.440	1.467
C(4) – C(6) [Å]	1.396	1.446	1.508
C(6) – O(1) [Å]	1.361	1.309	1.221
C(3) – N(1) [Å]	1.364	1.365	1.362
N(1) – C(4) [Å]	1.425	1.422	1.409
N(1) – N(2) [Å]	1.360	1.378	1.382

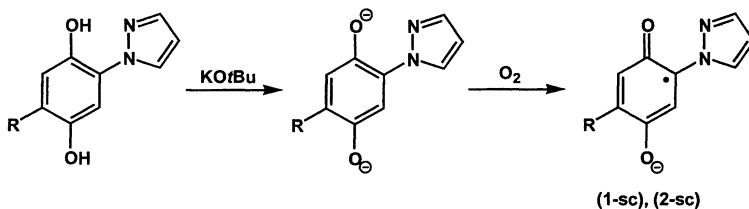
Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen von 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon **(2)**, 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-chinhydron **(2-ch)** und 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-benzochinon **(2-ox)**.

Obwohl im IR-Spektrum von (**2-ch**) beide Spezies, (**2**) und (**2-ox**), zu sehen sind, ist in der Kristallstruktur von (**2-ch**) nur eine einzige Sorte von  $C_{12}H_9N_4O_2$ -Molekülen zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass im Festkörper von (**2-ch**) eine Stapelung statistisch fehlgeordneter Moleküle von (**2**) und (**2-ox**) vorliegt.

### 1.2.1.2 Synthese und *in situ* EPR-spektroskopische Charakterisierung der Radikalanionen (**1-sc**) und (**2-sc**)

Freie Semichinone sind nur in Form ihrer Anionen, wie sie in stark alkalischem Milieu vorliegen, existenzfähig. In schwächer alkalischen Lösungen disproportionieren sie in je ein Äquivalent Chinon und Hydrochinon, aus denen sich wiederum Chinhydrone bilden.<sup>[72]</sup>

Erfahrungsgemäß können *para*-Hydrochinone durch starke Basen zweifach deprotoniert werden. Die resultierenden Dianionen sind ausgesprochen oxidationsempfindlich, so dass bereits Spuren von Luftsauerstoff zur Bildung EPR-spektroskopisch detektierbarer *para*-Semichione führen. Daher wurden Lösungen von 2-(Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (**1**) bzw. 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (**2**) in nicht-entgastem Isopropanol durch Kalium-<sup>t</sup>Butoxid deprotoniert (Schema 10) und im unmittelbaren Anschluss EPR-spektroskopisch untersucht.<sup>[69]</sup>



Schema 10: Synthese des 2-(Pyrazol-1-yl)-1,4-semichinon Radikalanions (**1-sc**) ( $R = H$ ) und 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-semichinon Radikalanions (**2-sc**) ( $R = \text{Pyrazol-1-yl}$ ).

Im Falle des 2-(Pyrazol-1-yl)-1,4-semichinon-Radikalanions (**1-sc**) wird ein Signal aus vier Linien beobachtet, das 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-semichinon-Radikalanion (**2-sc**) zeigt ein Signal aus drei Linien (Abbildung 21).

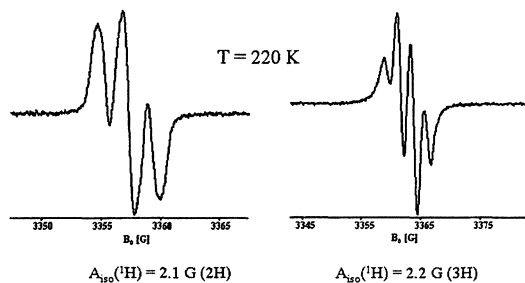


Abbildung 21: EPR-Spektren von *in situ* erzeugtem (**2-sc**) (links) und (**1-sc**) (rechts).

Die Multipllett-Aufspaltung wird durch Kopplungen des ungepaarten Elektrons zu den Protonen am Carbozyklus hervorgerufen {(1-sc): 3 H; {(2-sc): 2 H }. In {(1-sc) liegen drei magnetisch nicht äquivalente Protonen vor, diese drei Protonen sollten daher unterschiedliche Kopplungskonstanten zum ungepaarten Elektron zeigen. Das beobachtete EPR-Signal von (1-sc) (vier Linien) kann somit am besten als Pseudo-Quartett beschrieben werden. Kopplungen zu Kernen der chelatisierenden Pyrazolylgruppen sind in beiden Fällen nicht aufgelöst. Daraus lässt sich folgern, dass das ungepaarte Elektronen jeweils nur innerhalb des zentralen sechsgliedrigen Ringes delokalisiert ist.

Im Vergleich dazu zeigt das Semichinon-Radikalanion von 1,4-Hydrochinon ein Signal aus fünf Linien, welches durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons zu den vier magnetisch äquivalenten Kohlenstoff-gebundenen Protonen des Moleküls zustande kommt.

### 1.2.1.3 Elektrochemische Untersuchungen an (1), (2), (2-ox) und (52)

Die Liganden (1), (2), (2-ox) und (52) wurden elektrochemisch untersucht.<sup>[69];2</sup> Man beobachtete Redoxübergänge bei folgenden Potentialen (Tabelle 2):

	Oxidation		Reduktion	
(1)	+0.94*	+0.94*		
(2)	+0.90*	+1.10*		
(2-ox)			-0.29	-0.87
(52)	+0.75*	+0.95*		

Tabelle 2: Redoxpotentiale  $E^0$  ([V] gegen SCE) der Liganden in Dichlormethan.

\* = Irreversibler Prozess.

Die Verbindungen (1), (2) und (52) zeigen ausschließlich irreversibles Oxidationsverhalten, vermutlich weil die Oxidationsreaktionen im aprotischen Dichlormethan mit der Abspaltung der Sauerstoff-gebundenen Protonen verbunden sind. Im Gegensatz dazu zeigt (2-ox) reversibles elektrochemisches Verhalten, da beide Reduktionsprozesse weder mit Protonenaufnahme noch -abgabe verbunden sind. Während (2), (2-ox) und (52) jeweils zwei Einelektronenübergänge zeigen, tritt bei (1) ein Zweielektronenübergang auf.

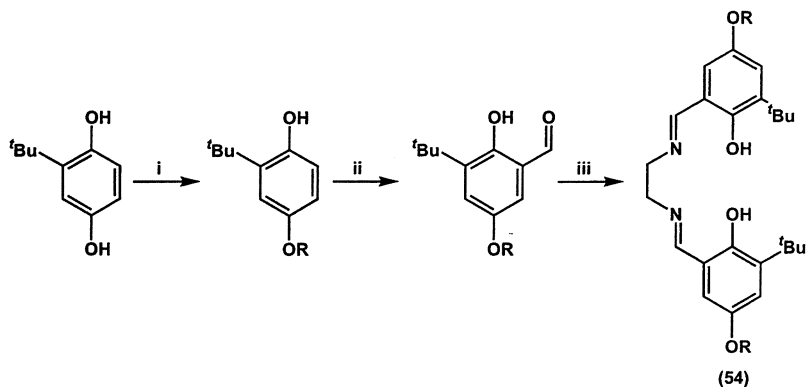
<sup>2</sup> Die experimentelle Durchführung erfolgte in wasserfreiem Dichlormethan mit  $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$  als Leitsalz in einer Drei-Elektroden-Zelle {Platin-Arbeits Elektrode; Platin-Gegenelektrode; wässrige, gesättigte Kalomel-Referenzelektrode (SCE)}.



## 1.2.2 Synthese und Charakterisierung des Schiff-Base-Liganden (54)

Als Fortentwicklung der bidentaten Liganden (1) und (2) wurden auch tetradentate Schiff-Base-Derivate des *para*-Hydrochinons synthetisiert. Diese weisen vier Koordinationsstellen auf und sollten daher zu kinetisch wie thermodynamisch besonders stabilen mononuklearen Komplexen führen.

$N,N'$ -Bis(2-hydroxy-3-*t*-butyl-5-tri-*i*-propyl-siloxy-salicyliden)-1,2-diaminoethan (54)<sup>3</sup> wurde in Anlehnung an Vorschriften von Jacobsen für chirale Salenliganden gemäß Schema 11 synthetisiert.<sup>[73]</sup>



Schema 11: Synthese von (54). i: TIPS-Cl, DMAP, Imidazol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ii:  $\text{SnCl}_4$ , 2,6-Lutidin,  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , Toluol. iii: Ethylendiamin, THF. R =  $\text{Si}(\text{}^t\text{Pr})_3$ .

Die Verbindung fällt in hohen Ausbeuten an und lässt sich durch Säulenchromatographie reinigen.

<sup>3</sup> Analytische Daten für (54):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250.1 MHz):  $\delta$  13.29 (s, 2H, OH), 8.28 (s, 2H, C(H)=N), 6.90, 6.58 (2×d, 2×2H,  $^4J_{\text{HH}} = 3.0$  Hz, hqui-CH), 3.89 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.39 (s, 18H,  $\text{}^t\text{Bu-CH}_3$ ), 1.18 (m, 6H, SiCH), 1.08 (d, 36 H,  $\text{}^t\text{Pr-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta$  167.0 (C(H)=N), 154.6, 147.1, 138.4 (hqui- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 122.5, 118.8 (hqui-CH) 118.2 (hqui- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 59.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 34.8 ( $\text{}^t\text{Bu-CCH}_3$ ), 29.3 ( $\text{}^t\text{Bu-CH}_3$ ), 17.9 ( $\text{}^t\text{Pr-CH}_3$ ) 12.6 ( $\text{}^t\text{Pr-CCH}_3$ ). MALDI-MS [ $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ ] $^+$ :  $m/z = 725$ .  $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$  [725.20]: Berechnet: C, 69.56; H, 10.01; N, 3.86. Gefunden: C, 69.28; H, 9.80; N, 3.97.

(54) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abbildung 22).<sup>[74]</sup>

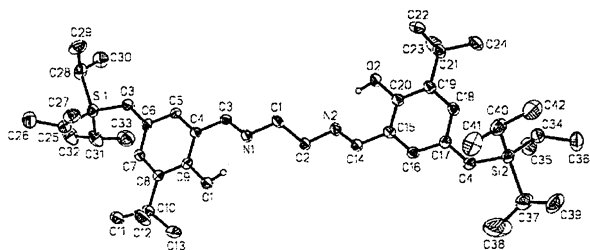


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (54) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Beide nehmen eine Konformation ein, in der die Stickstoffatome der Ethylendiimin-Gruppe den maximalen Abstand zueinander aufweisen {Torsionswinkel  $N(1)-C(1)-(2)-N(2) = -178.7(3)^\circ$ }. Es treten intramolekulare O–H···N Wasserstoffbrückenbindungen mit H···N Abständen von 1.85 Å und O–H–N Winkeln von  $149^\circ$  auf.

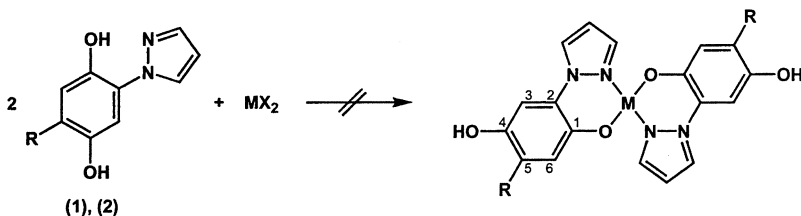
Neben der Aufklärung der Festkörperstruktur von (54) wurden auch seine elektrochemischen Eigenschaften bestimmt.<sup>[74];4</sup> Der freie Ligand (54) zeigt zwei reversible Einelektronen-Oxidationswellen ( $E^0 = +0.74$  V;  $E^0 = +0.90$  V; gegen SCE), die vermutlich dem Hydrochinon/Semichinon-Übergang zuzuordnen sind. Bei höherem Potential ( $E^0 = +1.72$  V) tritt ein irreversibler Oxidationsvorgang auf, der zur Zersetzung von (54) führt.

<sup>4</sup> Die experimentelle Durchführung erfolgte in wasserfreiem Dichlormethan mit  $[NBu_4]PF_6$  als Leitsalz in einer Drei-Elektroden-Zelle {Platin-Arbeits Elektrode; Platin-Gegenelektrode; wässrige, gesättigte Kalomel-Referenzelektrode (SCE)}.

## 1.3 Mononukleare Koordinationsverbindungen mit *para*-Hydrochinon-Liganden

### 1.3.1 Umsetzungen von (Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon-Liganden mit Übergangsmetall-Ionen

Versuche, mononukleare Komplexe durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (2) mit einem Äquivalent eines Metallsalzes ( $M = \text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) in polaren Lösungsmitteln wie Methanol unter Zugabe von Basen zu synthetisieren, führten in allen Fällen (bei strikter Einhaltung der Stöchiometrie) zur Bildung unlöslicher Präzipitate (Schema 12).



Schema 12: Syntheseroute zu mononuklearen Komplexen. R = (Pyrazol-1-yl), H.

Aus diesen Niederschlägen, die vermutlich aus oligonuklearen Koordinationsverbindungen bestanden, konnten lediglich kleine Mengen des Liganden (2) extrahiert werden. Um die Koordinationsfähigkeit eines zweiten Metall-Atoms an den Liganden zu mindern, wurde Ligand (2) gegen das Derivat (1) ersetzt, welches keine chelatisierende Pyrazolyl-Seitengruppe in 5-Position mehr aufweist. Dennoch führten auch die Umsetzungen von (1) mit Metallsalzen ( $M = \text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) in basischem Milieu zur Bildung unlöslicher Niederschläge (Schema 12).

Da im Falle der Pyrazolyl-Hydrochinon-Liganden die Bildung oligonuklearer Koordinationsverbindungen gegenüber mononuklearen Komplexen bevorzugt zu sein scheint, wurde zur Synthese mononuklearer Komplexe auf modifizierte Ligandensysteme des Typs (54) zurückgegriffen (Schema 11). Durch die Einführung von 'Butylgruppen in 6-Position

und Silylierung der Hydroxygruppe am C-Atom in 4-Position des Hydrochinon-Fragments (zur Nummerierung: vergleiche Schema 12) sollte (54) eine gute Löslichkeit aufweisen und bevorzugt mononukleare Komplexe ausbilden.

## 1.3.2 Umsetzungen von *para*-Hydrochinon-basierten Schiff-Base-Liganden mit Übergangsmetall-Ionen

### 1.3.2.1 Synthesen der Verbindungen (55)–(62) und Festkörperstrukturen von (55)–(59) und (61)–(62)

Die Umsetzung von (54) mit Metall-Acetaten ( $M = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ ) bzw. Metallchloriden ( $M = \text{V}^{\text{III}}$ ) führte zur Bildung mononuklearer Komplexe in nahezu quantitativer Ausbeute, die mittels Säulenchromatographie gereinigt wurden (Abbildung 23).<sup>[74];5</sup> Die gewonnenen Verbindungen besitzen gute Löslichkeiten in einer Vielzahl organischer Solventien. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden in allen Fällen aus den entsprechenden  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen bei  $-25^\circ\text{C}$  erhalten.

In den Cu-, Ni- und Co-Komplexen (55), (56), (57) liegen die Metalle in der Oxidationsstufe +II vor, wohingegen der Mn-Komplex (58) ein  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentrum enthält. Dem Ladungsausgleich dient ein Acetat-Ion, welches als monodentater Ligand an das Zentralmetall koordiniert. Im V-Komplex (59) liegt ein  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentrum vor. Auch hier fand demnach eine Oxidation des Metall-Ions statt. Die Metallzentren von (58) und (59) wurden wahrscheinlich während der säulenchromatographischen Reinigung durch Luft-Sauerstoff oxidiert, da nicht unter Inertgasatmosphäre gearbeitet wurde.

<sup>5</sup> Beispielsweise sei die Synthese von (56) beschrieben:  $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  (0.42 g; 2.38 mmol) wurde zu einer Lösung von (54) (1.81 g; 2.50 mmol) in 100 ml THF/ $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum wurde der erhaltene braune Feststoff durch Säulenchromatographie gereinigt (Silica-Gel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  1:1). Ausbeute: 1.57 g (2.01 mmol, 84 %).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250.1 MHz):  $\delta$  7.36 (s, 2H,  $\text{C}(\text{H})=\text{N}$ ), 6.89, 6.40 (2×d, 2×2H,  $^4J_{\text{HH}} = 3.0$  Hz,  $\text{hqui-CH}$ ), 3.27 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.35 (s, 18H,  $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 1.15 (mult, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.06 (d, 36H,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta$  161.4 ( $\text{C}(\text{H})=\text{N}$ ), 160.4, 143.9, 141.8 ( $\text{hqui-C}_{\text{ipso}}$ ), 125.8, 119.2 ( $\text{hqui-CH}$ ) 117.1 ( $\text{hqui-C}_{\text{ipso}}$ ), 58.4 ( $\text{NCH}_2$ ), 35.6 ( $^t\text{Bu-CCH}_3$ ), 29.5 ( $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 18.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 12.6 ( $^i\text{Pr-CCH}_3$ ). ESI-MS [ $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{Si}_2$ ] $^+$ :  $m/z = 782$ .  $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{Si}_2$  [781.89]: Berechnet: C, 64.52; H, 9.02; N, 3.58. Gefunden: C, 64.75; H, 9.23; N, 3.78. (55) sowie (57)–(59) wurden auf analogem Weg erhalten.

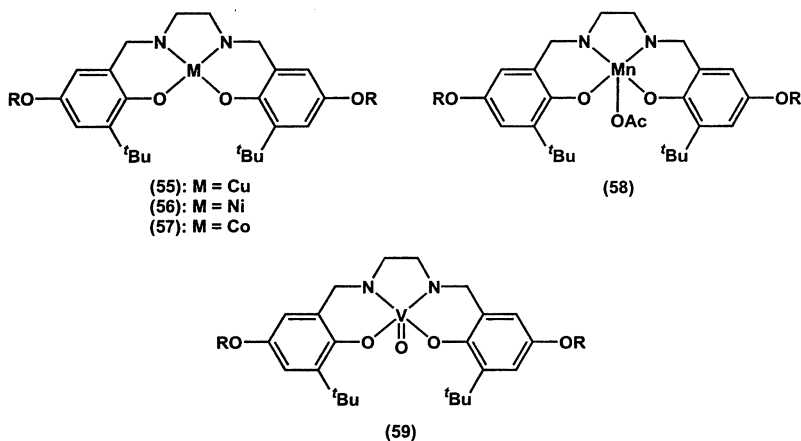


Abbildung 23: Formelbilder der Komplexe (55)-(59). R = Si(*i*Pr)<sub>3</sub>.

Komplex (55) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abbildung 24).

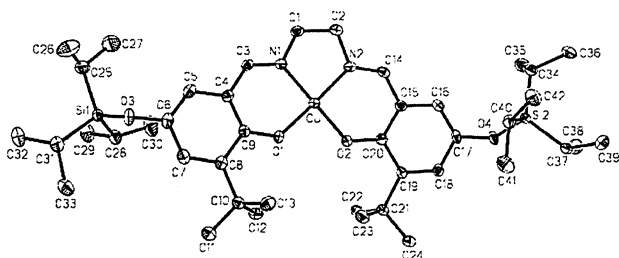


Abbildung 24: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (55) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Die Cu<sup>II</sup>-Zentren werden verzerrt quadratisch-planar durch den tetradentaten Liganden koordiniert. Die beiden Ebenen O1/Cu/N1 und O2/Cu/N2 sind um 14,8° gegeneinander verdreht. Die kürzesten intermolekularen Cu–Cu-Abstände betragen 7,27 Å.

Die Verbindungen (**56**) (Abbildung 25) und (**57**) und kristallisieren jeweils in der monoklinen Raumgruppe  $C_2/c$ .

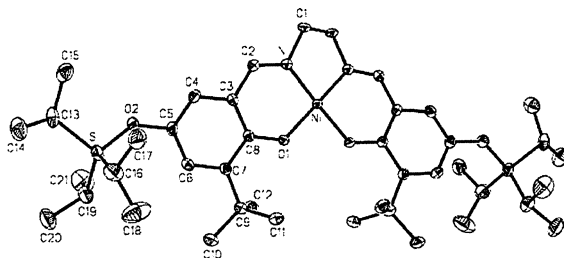


Abbildung 25: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (**56**) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Ähnlich wie im analogen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex (**55**) werden die Zentralmetall-Atome verzerrt quadratisch-planar durch die tetradentaten Liganden koordiniert. Die beiden Ebenen O1/M/N und O1'/M/N' schließen Winkel von  $9.1^\circ$  (**56**) bzw.  $11.4^\circ$  (**57**) ein.

Der  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplex(**58**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abbildung 26).

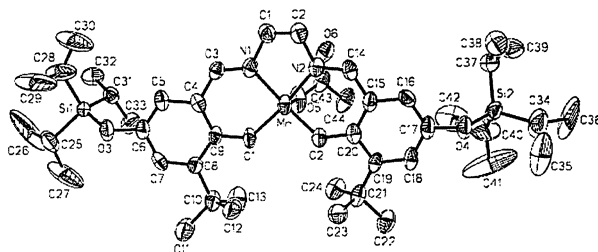


Abbildung 26: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (**58**) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Die  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen werden quadratisch-pyramidal von den vier Donoratomen des Liganden (**54**) sowie einem axial gebundenen Acetat-Anion koordiniert. Das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentrum liegt um 0.29 Å oberhalb der idealen Ebene, die von den Atomen O1, O2, N1 und N2 gebildet wird.

Die Koordinations-Verbindung (**59**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Abbildung 27).

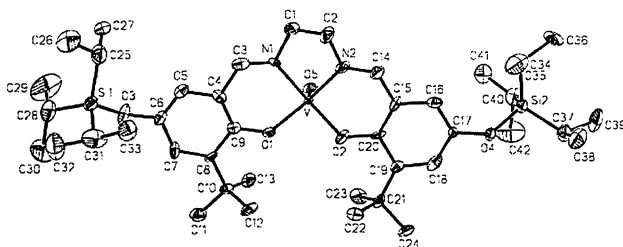
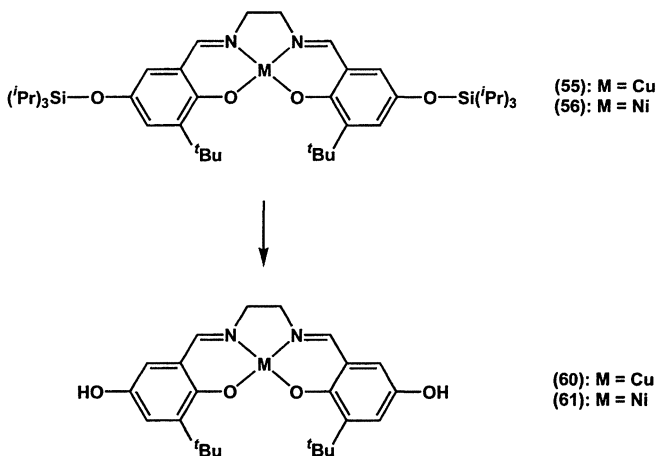


Abbildung 27: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (**59**) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Die  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Ionen werden quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei die axiale Position von einem Oxoliganden besetzt wird. Das  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Ion liegt um 0.61 Å oberhalb der idealen Ebene durch die Atome O1, O2, N1 und N2.

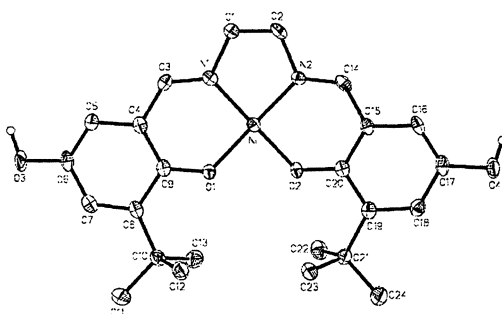
Im Gegensatz zu den ursprünglich gewählten Zielverbindungen weisen die Komplexe von (**54**) keine freien Hydroxygruppen auf, sondern sind mit Triisopropylsilylgruppen geschützt. Die  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe (**55**) und (**56**) konnten desilyliert werden (Schema 13).<sup>[74];6</sup>

<sup>6</sup> Synthese von (**61**): Eine Lösung von (**56**) (1.29 g; 1.65 mmol) in 70 ml THF wurde auf -78°C gekühlt.  $[\text{NBu}_4]\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1.04 g; 3.30 mmol) in 70 ml THF wurde tropfenweise unter Rühren in Inertgasatmosphäre zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 15 h gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (50 ml) und  $\text{H}_2\text{O}$  (50 ml) wurde die organische Phase abgetrennt, mit wässriger NaCl-Lösung ausgeschüttelt und schließlich über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der verbliebene Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (15:1) gelöst und durch eine kurze Silica-Gel-Säule filtriert. Ausbeute: 0.50 g (1.06 mmol, 64 %).  $^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -acetone, 250.1 MHz):  $\delta$  7.69 (s, 2H, OH), 7.34 (s, 2H,  $\text{C}(H)=\text{N}$ ), 6.90, 6.51 (2×br, 2×2H, hqui-CH), 3.45 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.41 (s, 18H,  $\text{Bu-CH}_3$ ). MALDI-MS  $[\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{NiO}_4]^+$ :  $m/z$  = 469.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{NiO}_4$  [469.20]: Berechnet: C, 61.44; H, 6.44; N, 5.97. Gefunden: C, 61.47; H, 6.63; N, 5.83. (**60**) wurde in analoger Weise aus (**56**) und  $[\text{NBu}_4]\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in THF hergestellt (Ausbeute: 92 %).



Schema 13: Synthesen von (60) und (61). TBAF, THF, - 78° C. M<sup>II</sup> = Cu (60), Ni (61).

Dies gelang in hohen Ausbeuten durch Zugabe von  $[\text{NBu}_4]\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (TBAF) in THF. Auch die entschützten Produkte zeigten eine gute Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln und wurden zur Entfernung von Ammoniumsalzen einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von (61)  $\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  bildeten sich aus methanolischer Lösung bei 4 °C (Abbildung 28).

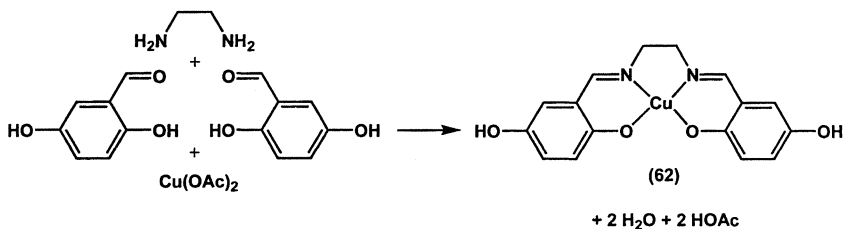




(61)  $\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C_2/c$ . Die Koordination der Nickelzentren ist annähernd quadratisch-planar mit einem Interplanarwinkel zwischen  $\text{O1/Ni/N1}$  und  $\text{O2/Ni/N2}$  von  $3.6^\circ$ . Die Komplexmoleküle werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ihren terminalen OH-Gruppen und Methanol-Solvat-Molekülen verknüpft.

Verbindung (60) (Schema 13) fiel lediglich als mikrokristallines Pulver an.

Im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften mononuklearer  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe sind insbesondere deren Koordinationsgeometrien und intermolekulare Cu–Cu-Abstände im Festkörper von Interesse. Daher wurde der zu (61) strukturverwandte Komplex (62) in einer Templatsynthese aus 1,4-Dihydroxybenzaldehyd, Ethylendiamin und  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  hergestellt<sup>7</sup> (Schema 14) und seine Kristallstruktur bestimmt (Abbildung 29).<sup>[74]</sup>



Schema 14: Synthese von (62).

Verbindung (62) ist lediglich in stark polaren organischen Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO löslich. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von (62)  $\cdot$  DMF (orthorhombische Raumgruppe  $Pbca$ ) wurden aus einer gesättigten DMF-Lösung bei Raumtemperatur erhalten (Abbildung 29).

<sup>7</sup> Synthese von (62): Ethylendiamin (0.33 g; 5.50 mmol) wurde zu einer Lösung von 2,5-Dihydroxybenzaldehyd (1.50 g; 10.86 mmol) und  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  (1.00 g; 5.51 mmol) in 200 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h am Rückfluss erhitzt. Währenddessen bildete sich ein brauner Niederschlag, der von der Reaktionslösung abgetrennt und mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 1.04 g (2.87 mmol, 53 %). MALDI-MS  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CuN}_2\text{O}_4]^-$ :  $m/z = 362$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CuN}_2\text{O}_4$  [361.84]  $\times$   $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$  [73.09]: Berechnet: C, 52.47; H, 4.87; N, 9.66. Gefunden: C, 52.34; H, 4.95; N, 9.46.

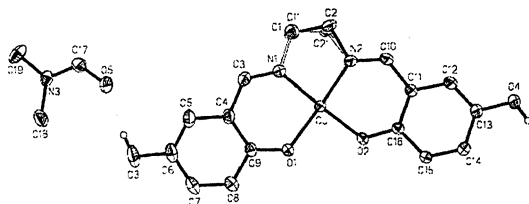


Abbildung 29: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (62)·DMF (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Die  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen von (62)·DMF werden in quadratisch-planarer Anordnung durch den tetradentaten Liganden koordiniert. Die asymmetrische Einheit enthält ein DMF-Molekül, welches parallel zur Molekülebene des Komplexes orientiert ist und neben einem  $\text{Cu}-\text{O}$ -Kontakt von 2.817 Å eine  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  Wasserstoffbrückenbindung zu einem zweiten Molekül (62) ausbildet. Sowohl die Ethylenbrücke in (62) als auch das DMF Molekül zeigen eine Fehlordnung über jeweils zwei Positionen. Die kürzesten intermolekularen  $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Abstände betragen 7.16 Å. Die Synthese und Röntgenstrukturanalyse des zu (62) analogen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes wurde kürzlich beschrieben.<sup>[75]</sup>

### 1.3.2.2 Magnetische Untersuchungen an (55), (60) und (62)

Im Rahmen dieser Arbeit sollen gezielt eindimensionale Spinketten von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen und *para*-chinoiden Liganden synthetisiert und auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht werden. Der Grad der Eindimensionalität solcher Ketten wird bestimmt von der Spinkopplung zwischen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren benachbarter Ketten. Unter der Annahme, dass die Abstände zwischen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen benachbarter Polymerketten von ähnlicher Größe wie die intermolekularen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Abstände in (55), (60) und (62) sind, können diese mononuklearen Komplexe als Modellsysteme für magnetische Austauschwechselwirkungen zwischen isolierten  $S = 1/2$  Zentren bei tiefen Temperaturen angesehen werden.

Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  erfolgten an einem SQUID-Magnetometer. Das magnetisches Verhalten von (55), (60) und (62) folgt dem Curie-Gesetz und ist in Abbildung 30 exemplarisch für (55) abgebildet.<sup>[76]</sup>

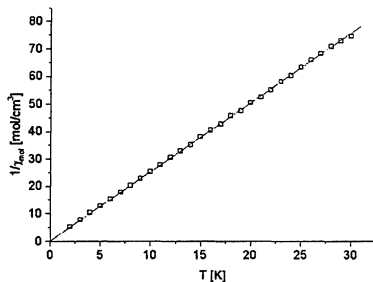


Abbildung 30: Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität

$\chi^{-1}(T)$  von (55) für  $2 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ .

Die magnetischen Eigenschaften von (55), (60) und (62) sind typisch für Festkörper, in denen isolierte  $S = 1/2$  Zentren vorliegen, die keinerlei magnetische Wechselwirkungen untereinander eingehen.

Die magnetischen Momente  $\mu_{mag}$  komplexgebundener Ionen der 1. Übergangsmetallreihe können unter Vernachlässigung des Gesamtbahnmoments  $L$  mit Hilfe der spin-only-Näherung

$$\mu_{mag} = [4S(S+1)]^{1/2} \quad (S = \text{Gesamtspin-Quantenzahl})$$

berechnet werden. Für  $S = 1/2$  Ionen wie  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ist demnach ein magnetisches Moment  $\mu_{mag} = 1.73 \text{ BM}$  zu erwarten. Es wurden für (55), (60) und (62) folgende magnetische Momente bestimmt:  $\mu_{mag}(\text{55}) = 1.90 \text{ BM}$ ,  $\mu_{mag}(\text{60}) = 1.77 \text{ BM}$  und  $\mu_{mag}(\text{62}) = 1.78 \text{ BM}$ .

### 1.3.2.3 Elektrochemische Untersuchungen an (55) und (56)

Die Cyclovoltammogramme des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexes (55) (Abbildung 31) und des  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes (56) zeigen jeweils zwei reversible Einelektronen-Oxidationswellen {(55):  $E^0 = +0.66 \text{ V}$ ;  $E^0 = +0.89 \text{ V}$  / (56):  $E^0 = +0.61 \text{ V}$ ;  $E^0 = +1.01 \text{ V}$ }, die ligandzentrierten Prozessen entsprechen.<sup>[74]:8</sup>

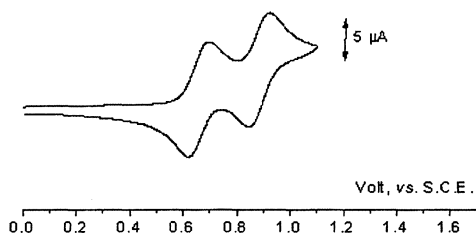


Abbildung 31: Cyclovoltammogramm von (55) im anodischen Bereich.

Hieraus lässt sich ableiten, dass sowohl über  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen ( $d^9$ ) als auch über  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen ( $d^8$ ) hinweg eine ausgeprägte elektronische Kommunikation der Hydrochinoneinheiten möglich ist. Bei stark anodischen Potentialen {(55):  $E^0 = +1.50 \text{ V}$  / (56):  $E^0 = +1.53 \text{ V}$ } beobachtet man irreversible Oxidationsprozesse, die mit einer Zersetzung der Proben einhergehen. Verbindung (55) zeigt darüber hinaus noch eine irreversible Reduktionswelle ( $E_p = -1.60 \text{ V}$ ) für den  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Übergang.

<sup>8</sup> Die experimentelle Durchführung erfolgte in wasserfreiem Dichlormethan mit  $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$  als Leitsalz in einer Drei-Elektroden-Zelle {Platin-Arbeitslektrode; Platin-Gegenelektrode; wässrige, gesättigte Kalomel-Referenzelektrode (SCE)}.

## 1.4 Synthese von Metallkomplexen zum Aufbau dinuklearer *para*-Hydrochinon-Komplexe

Um gezielt dinukleare Koordinationsverbindungen mit *para*-Hydrochinon-Liganden aufbauen zu können, ist es zunächst notwendig, Ausgangskomplexe zu synthetisieren, die folgende Kriterien erfüllen:

1. Das Übergangsmetallzentrum trägt bi- oder tridentate Chelatliganden, die stabile Bindungen zum Metall ausbilden und somit nur die Koordination eines einzigen *para*-Hydrochinon-Liganden erlauben. Dies verringert die Gefahr der unerwünschten Bildung von Koordinationspolymeren.
2. Das Übergangsmetallzentrum trägt Liganden, die leicht durch eine eintretende *para*-Hydrochinon-Brücke verdrängt werden können. Verfügen diese Liganden über basische Eigenschaften (Acetat, Amid), so erlauben sie die Deprotonierung des *para*-Hydrochinon-Liganden auch in Abwesenheit zusätzlicher Hilfsbasen.

Als vielversprechende Edukte wurden auf der Grundlage dieser Überlegungen folgende Stoffklassen ausgewählt (Abbildung 32):

1. 2,2'-Bipyridin-Addukte von Übergangsmetall-Bis(trimethylsilyl)amiden (A).
2. TMEDA/PMDTA-Komplexe von Cu<sup>II</sup>-Ionen (B), (C).

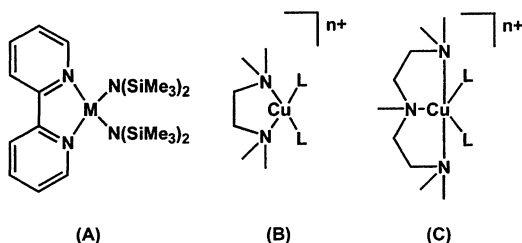


Abbildung 32: Ausgangskomplexe (A), (B), (C) für die Synthese dinuklearer Koordinationsverbindungen. L = Ligand; M = Metallzentrum; n = 0, 1, 2.

### 1.4.1 2,2'-Bipyridin-Addukte von Übergangsmetall-Bis(trimethylsilyl)amiden

Die Bis(trimethylsilyl)amide von Lithium und Natrium haben sich aufgrund ihrer starken Basizität und hohen Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien als wichtige Ausgangssubstanzen in der metallorganischen Chemie etabliert.<sup>[77]</sup> Durch Metathesereaktionen mit Übergangsmetall-Halogeniden sind eine Vielzahl von Übergangsmetall-Bis(trimethylsilyl)amiden zugänglich.<sup>[78-81]</sup> In diesen Verbindungen treten die Zentralatome häufig in kleinen Koordinationszahlen und ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien auf. So liegen die Bis(trimethylsilyl)amide von  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{II}}$  im Festkörper als dimere Komplexe  $\{\text{M}^{\text{II}}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$  mit dreifach koordinierten Metallzentren vor.<sup>[82, 83]</sup> Diese dimeren Strukturen werden in Donorlösungsmitteln wie THF oder in Anwesenheit mono- und bidentater Liganden aufgebrochen.

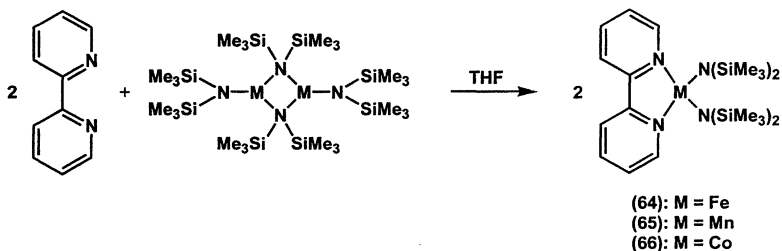
Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von  $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$  mit  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  in THF in quantitativer Ausbeute zum monomeren  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex  $(\text{THF})\text{Na}[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  (**63**) führt (Schema 15).<sup>[84]</sup>



Schema 15: Synthese von (**63**).

(**63**) stellt eines der wenigen Beispiele strukturell charakterisierter monomerer  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe dar, in denen dreifach koordinierte  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentren vorliegen.

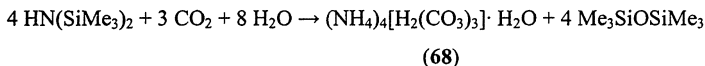
Durch Umsetzung von  $\{\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) mit 2,2'-Bipyridin in THF gewinnt man die entsprechenden monomeren Addukte  $[\text{M}(2,2'\text{-bipy})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  **((64): M = Fe, (65): M = Mn, (66): M = Co)** (Schema 16).<sup>[84]</sup> (**64**) und (**65**) kristallisierten aus den entsprechenden THF-Lösungen in einkristalliner Form und wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



Schema 16: Synthese von (64), (65) und (66).

Die analoge Umsetzung von  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  mit 2,2'-Bipyridin lieferte hingegen keine Einkristalle von  $[\text{Zn}(2,2'\text{-bipy})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ . Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch das bei Raumtemperatur flüssige Edukt  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (67) kristallisiert und seine Festkörperstruktur erstmalig mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.<sup>[85]</sup> Aufgrund der geringen Stabilität von  $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  wurden keine Versuche unternommen, an diese Verbindung 2,2'-Bipyridin zu koordinieren.<sup>[86]</sup>

Verwendet man Bis(trimethylsilyl)amide zum Deprotonieren eines Substrates, so entsteht Bis(trimethylsilyl)amin  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  als Reaktionsprodukt. Aufgrund der Flüchtigkeit von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  kann dieses nach Beendigung einer Reaktion zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und in eine Kühlfalle einkondensiert werden. Aus einer solchen belüfteten und offen gelagerten Kühlfalle konnten Einkristalle von  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (68) isoliert werden. Die Bildung von (68) beruhte auf der Protolyse der säurelabilen N-Si-Bindungen durch  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Umgebungsluft (Schema 17).<sup>[87]</sup>



Schema 17: Bildung von (68).

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, dass es sich um eine thermolabile Verbindung handelt. Unter Erwärmung zeigt (68) eine kontinuierliche Massenabnahme. Diese setzt bei 37 °C ein und ist bei 79 °C abgeschlossen. Die Zersetzung der Probe erfolgt ohne Rückstand zu  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ .

### 1.4.1.1 Festkörperstrukturen von (63), (64), (65), (67) und (68)

Der Eisen-at-Komplex  $(\text{THF})\text{Na}[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  (63) kristallisiert zusammen mit einem Äquivalent Benzol in der orthorhombischen Raumgruppe  $C22_1$  (Abbildung 33).<sup>[84]</sup>

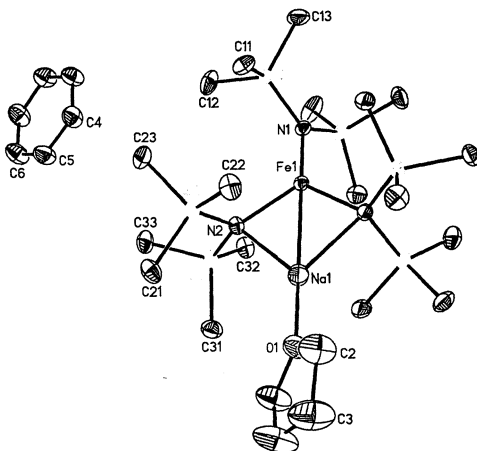


Abbildung 33: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (63)·  $\text{C}_6\text{H}_6$  (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel [Å]:  $\text{Fe}(1)\text{--N}(1) = 1.950(1)$ ,  $\text{Fe}(1)\text{--N}(2) = 2.043(1)$ ,  $\text{Fe}(1)\text{--Na}(1) = 2.963(1)$ ,  $\text{Na}(1)\text{--N}(2) = 2.445(1)$ ,  $\text{Na}(1)\text{--O}(1) = 2.167(2)$ ,  $\text{N}(1)\text{--Fe}(1)\text{--N}(2) = 125.2(1)$ ,  $\text{N}(2)\text{--Fe}(1)\text{--N}(2)\#1 = 109.7(1)$ ,  $\text{N}(1)\text{--Fe}(1)\text{--Na}(1) = 180$ .

Im Festkörper liegen trigonal-planar koordinierte  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ionen vor, die von drei  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden umgeben sind (Winkelsumme an  $\text{Fe}^{\text{II}}$ :  $360^\circ$ ). Die  $\text{Na}^+$ -Ionen bilden Bindungen zu zwei der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden und einem THF-Molekül aus.

Das Strukturmotiv eines  $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ -Fragmentes wurde ebenfalls in den Verbindungen  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ <sup>[88]</sup> und  $[\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ <sup>[89]</sup> gefunden. Beide Komplexe weisen im Festkörper trigonal-planar koordinierte Fe-Ionen auf. Die gemittelte Fe–N-Bindungslänge in  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  beträgt  $1.985 \text{ \AA}$  und ist von ähnlicher Größenordnung wie die  $\text{Fe}(1)\text{--N}(1)$ -Bindung in  $(\text{THF})\text{Na}[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ .



Im  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  ist die Fe–N-Bindung demgegenüber um  $0.067 \text{ \AA}$  auf  $1.918 \text{ \AA}$  verkürzt. Dies ist auf die höhere Ladung und den kleineren Radius des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions sowie auf  $\text{N}=\text{Fe} \pi$ -Donor-Wechselwirkungen zurückzuführen.

$[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (**64**) (orthorhombische Raumgruppe  $Pca2_1$ ) und  $[\text{Mn}(2,2'\text{-bipy})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (**65**) (orthorhombische Raumgruppe  $Pbca$ ) liegen im Festkörper als isolierte mononukleare Komplexe vor (Abbildung 34).<sup>[84]</sup> Von Verbindung (**66**) konnten keine Einkristalle erhalten werden.

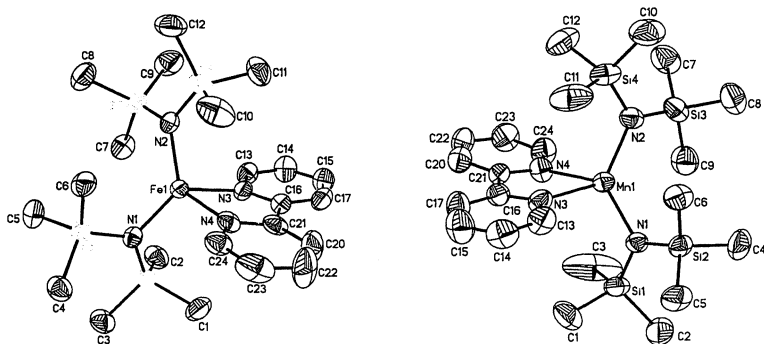


Abbildung 34: Molekülstrukturen von (**64**) (links) und (**65**) (rechts) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]:  $\text{Fe}(1)\text{--N}(1) = 1.979(7)$ ,  $\text{Fe}(1)\text{--N}(2) = 1.973(7)$ ,  $\text{Fe}(1)\text{--N}(3) = 2.207(7)$ ;  $\text{Fe}(1)\text{--N}(4) = 2.159(7)$ .  $\text{Mn}(1)\text{--N}(1) = 2.050(4)$ ,  $\text{Mn}(1)\text{--N}(2) = 2.045(4)$ ,  $\text{Mn}(1)\text{--N}(3) = 2.253(5)$ ;  $\text{Mn}(1)\text{--N}(4) = 2.267(5)$

Die zentralen Metall-Ionen von (**64**) und (**65**) werden pseudotetraedrisch von jeweils zwei anionischen  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden {Bindungswinkel:  $\text{N}2\text{--Fe}1\text{--N}1 = 127.4(3)^\circ$ ,  $\text{N}2\text{--Mn}1\text{--N}1 = 128.24(17)^\circ$ } und jeweils einem 2,2'-Bipyridin-Molekül (Bindungswinkel:  $\text{N}3\text{--Fe}1\text{--N}4 = 75.8(3)^\circ$ ,  $\text{N}3\text{--Mn}1\text{--N}4 = 72.91(18)^\circ$ ) koordiniert.

Die Molekülgeometrien von (**64**) und (**65**) ähneln derjenigen des verwandten Komplexes  $[\text{Mn}(1,10\text{-phen})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ <sup>[90]</sup> {1,10-phen = 1,10-Phenantrolin} (Tabelle 3).

	M–N(1) [Å]	M–N(2) [Å]	M–N(3) [Å]	M–N(4) [Å]	N(2)–M–N(1) [°]	N(3)–M–N(4) [°]
<b>(64)</b>	1.979(7)	1.973(7)	2.207(7)	2.159(7)	127.4(3)	75.8(3)
<b>(65)</b>	2.050(4)	2.045(4)	2.253(5)	2.267(5)	128.2(2)	72.9(2)
[Mn(1,10-phen) {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]	2.034(2)	2.029(2)	2.253(3)	2.261(3)	129.7(1)	73.5(1)

Tabelle 3: Vergleich ausgewählter Bindungslängen von **(64)**, **(65)** und [Mn(1,10-phen){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}].

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [Zn{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**67**) wurden durch langsame Sublimation bei –30°C und 300 Torr erhalten. Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* (Abbildung 35).<sup>[85]</sup>

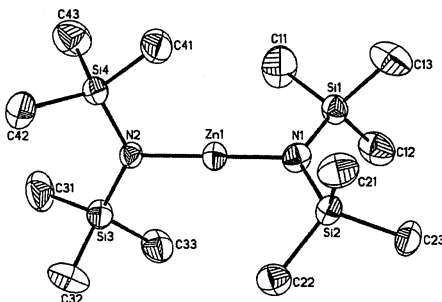


Abbildung 35: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (**67**) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Als zentrales Strukturelement tritt eine nahezu lineare N–Zn–N-Einheit auf {Bindungswinkel N1–Zn–N2: 175.2(6)°}. Die Stickstoff-Atome sind mit je zwei Trimethylsilylgruppen verknüpft und planar konfiguriert (Winkelsumme an N1 und N2: 360°). Die Trimethylsilylsubstituenten sind gestaffelt angeordnet, so dass die beiden Si–N–Si-Ebenen um 75.8° zueinander verkippt sind.

Die Molekülstruktur von (**67**) in der Gasphase wurde 1984 von Hedberg et al. mittels Elektronenbeugung aufgeklärt.<sup>[91]</sup> Die durch Röntgen- und Elektronenbeugung erhaltenen

Atomabstände und Bindungswinkel von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  sind nahezu identisch (vergleiche Tabelle 4).

	Röntgenstrukturanalyse	Elektronenbeugung
Zn – N	1.833(11)	1.824(14)
N – Si	1.729(13)	1.728(7)
Si – C	1.877(20)	1.889(6)
C – H	0.9800	1.105(4)
Zn – N – Si	116.3(7)	114.8(10)
N – Si – C	111.8(8)	113.5(20)
Si – C – H	109.5	111.1(2)

Tabelle 4: Vergleich der Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von (67) bestimmt durch Röntgenbeugung<sup>[85]</sup> und Elektronenbeugung<sup>[91]</sup>.

$(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (68) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fmm2$ .<sup>[87]</sup> In der Anionenstruktur liegen coplanare Dihydrogen-tris(carbonat)-Anionen  $[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  vor (Abbildung 36). Diese trimeren Einheiten setzen sich aus terminalen Hydrogencarbonat-Ionen zusammen, welche über ein Carbonat-Ion verknüpft sind.

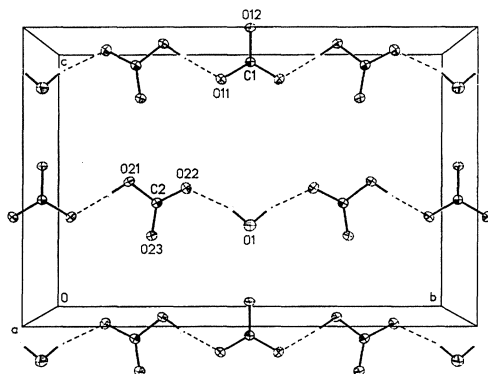


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem Anionenteilgitter von (68) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Die kurzen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände von  $O21 \cdots O11 = 2.589(2) \text{ \AA}$  weisen auf starke Wasserstoffbrückenbindungen ( $O21-H21 \cdots O11$ ) zwischen Carbonat- und Hydrogencarbonat-Einheit hin. Die Anionen werden durch Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen ( $\{O1 \cdots O22 = 2.818(2) \text{ \AA}\}$ ) zu Zickzack-Ketten verbunden. Benachbarte Ketten sind dabei gegeneinander versetzt. Daraus resultiert eine alternierende Stapelung von Wassermolekülen und Carbonat-Anionen orthogonal zu den Ketten (Abbildung 37).

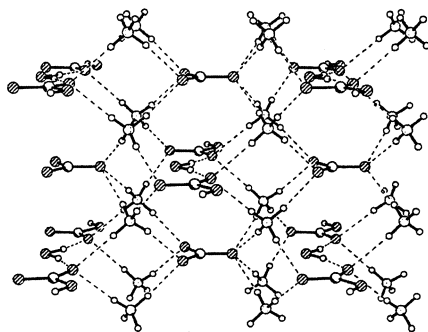
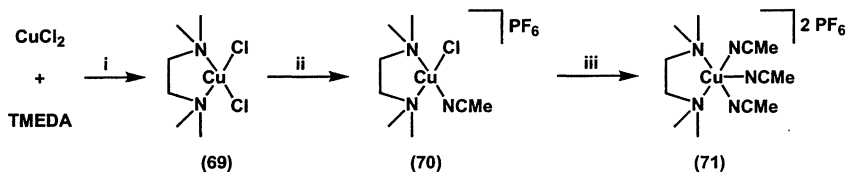


Abbildung 37: Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper von (68).

Jedes Ammonium-Ion bildet vier Wasserstoffbrückenbindungen zu vier benachbarten Anionenketten aus. Als Akzeptoren dienen sowohl die Carbonat- als auch die Hydrogencarbonat-Anionen, nicht aber die Wassermoleküle.

#### 1.4.2 TMEDA-Komplexe an $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen

$[\text{Cu}(\text{TMEDA})\text{Cl}_2]$  (69) wurde durch Umsetzung von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{N}_2\text{N,N',N'}$ -Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in Acetonitril erhalten. Metathesereaktionen mit  $\text{AgPF}_6$  in Acetonitril führten zur Bildung von  $[\text{Cu}(\text{TMEDA})(\text{MeCN})\text{Cl}]\text{PF}_6$  (70) und  $[\text{Cu}(\text{TMEDA})(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$  (71) (Schema 18).<sup>[92]</sup>



Schema 18: Synthesen der Komplexe (69), (70) und (71). i: MeCN; ii: MeCN,  $\text{AgPF}_6$ ; iii: MeCN,  $\text{AgPF}_6$ .

### 1.4.2.1 Festkörperstrukturen von (69) und (71)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von (69) und (71) wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in gesättigte Acetonitril-Lösungen der Komplexe erhalten. Von (70) konnten hingegen keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle gezüchtet werden. Die Festkörperstruktur von (69) wurde bei einer Temperatur von 155(2) K bestimmt (trikline Raumgruppe *P*-1; Abbildung 38).<sup>[92]</sup> Das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion zeigt eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Die Cl1–Cu–Cl2 Ebene ist um  $24.6^\circ$  gegenüber der N1–Cu–N2 Ebene verdreht. Im Festkörper bildet (69) zentrosymmetrische Dimere aus, die durch zwei lange axiale  $\text{Cu} \cdots \text{Cl}$  Kontakte von  $3.004(1) \text{ \AA}$  verbrückt werden. Die  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  Abstände innerhalb eines Dimers betragen  $3.977(1) \text{ \AA}$ .

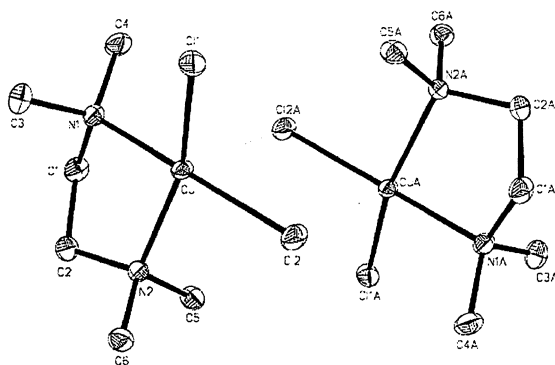


Abbildung 38: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (69) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Eine bei Raumtemperatur durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von  $[(\text{TMEDA})_2\text{CuCl}_2]$  zeigte erwartungsgemäß längere axiale  $\text{Cu} \cdots \text{Cl}$  Kontakte von 3.147(4) Å.<sup>[93]</sup>

Komplex (71) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Abbildung 39).<sup>[92]</sup>

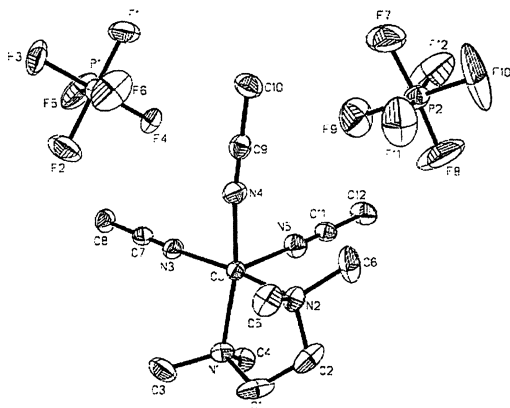
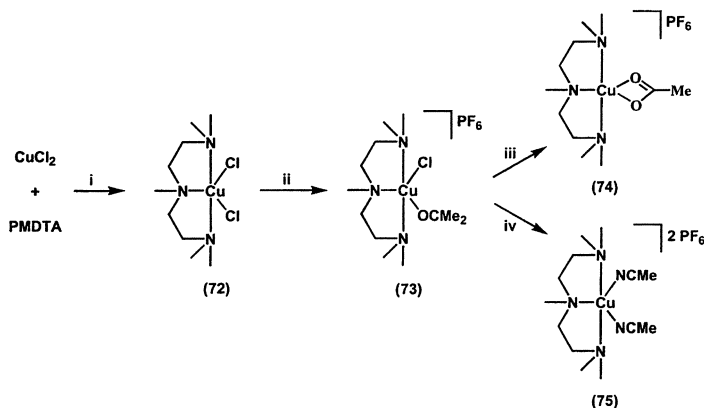


Abbildung 39: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (71) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Die Kupferzentren besitzen eine annähernd quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. TMEDA und zwei Acetonitril-Moleküle dienen als äquatoriale Liganden und bilden kurze Cu–N-Bindungen aus {Cu–N1 = 2.050(3) Å, Cu–N2 = 2.028(3) Å, Cu–N3 = 2.003(3) Å, Cu–N4 = 2.015(3) Å}. Das dritte Acetonitril-Molekül wirkt als axialer Ligand {Cu–N(5) = 2.193(3) Å}. Die  $\text{PF}_6^-$ -Anionen zeigen ausgeprägte Librations-Bewegungen und liegen als nichtkoordinierende Anionen vor.

### 1.4.3 PMDTA-Komplexe an $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen

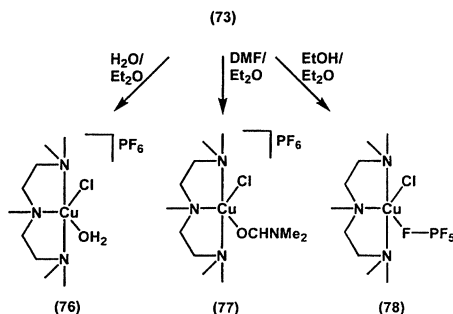
Die Startverbindung  $[\text{Cu}(\text{PMDTA})\text{Cl}_2]$  (72) wurde durch Reaktion von  $\text{CuCl}_2$  mit N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) in Acetonitril in quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 19).<sup>[92]</sup>



Schema 19: Synthesen der Komplexe (72), (73), (74) und (75). i: MeCN;  
 ii: a) MeCN,  $\text{AgPF}_6$  / b)  $\text{Me}_2\text{CO}/\text{Et}_2\text{O}$ ; iii: MeCN,  $\text{AgOAc}$ ; iv: MeCN,  $\text{AgPF}_6$ .

Die Reaktion von (72) mit einem Äquivalent  $\text{AgPF}_6$  unter  $\text{AgCl}$ -Eliminierung und anschließende Kristallisation aus Aceton/Diethylether führte in erneut hoher Ausbeute zu  $[\text{Cu}(\text{PMDTA})(\text{Me}_2\text{CO})\text{Cl}]\text{PF}_6$  (73). Die anschließende Metathese mit einem Äquivalent  $\text{AgOAc}$  bzw.  $\text{AgPF}_6$  ergab  $[\text{Cu}(\text{PMDTA})\text{OAc}]\text{PF}_6$  (74) bzw.  $[\text{Cu}(\text{PMDTA})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$  (75) (Schema 19).<sup>[92]</sup> Ähnliche Reaktionen von Amin- $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen mit  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Salzen wurden bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[94]</sup>

Darüber hinaus wurde an (73) das koordinierende Aceton-Molekül durch Kristallisation aus polaren Donorlösungsmitteln gegen andere Liganden ausgetauscht (Schema 20).



Schema 20: Synthese der Komplexe (76), (77) und (78).

Kristallisation aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{Diethylether}$  bzw.  $\text{DMF}/\text{Diethylether}$  führte zur Bildung von  $[\text{Cu}(\text{PMDTA})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{PF}_6$  (**76**) bzw.  $[\text{Cu}(\text{PMDTA})(\text{DMF})\text{Cl}]\text{PF}_6$  (**77**). Ethanol/Diethylether hingegen koordinieren das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion nicht. Stattdessen bildet sich  $[\text{Cu}(\text{PMDTA})\text{Cl}(\text{PF}_6)]$  (**78**), das eine schwache Bindung des  $\text{PF}_6^-$ -Anions zum  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion aufweist.

#### 1.4.3.1 Festkörperstrukturen von (72)–(78)

Von (72)–(78) wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen angefertigt.<sup>[92]</sup>

In den Komplexen liegen pentakoordinierte  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen vor. Pentakoordinierte Metallkomplexe zeigen Koordinationsgeometrien, die entweder den idealisierten Grenzfällen der quadratischen Pyramide bzw. der trigonalen Bipyramide entsprechen, oder aber eine verzerrte Struktur besitzen (Abbildung 40).

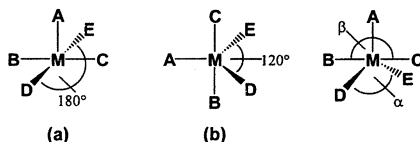


Abbildung 40: Bindungswinkel  $\alpha$  (D-M-E) und  $\beta$  (B-M-C) in pentakoordinierten Metallkomplexen. A = axialer Ligand; (a): Quadratische Pyramide:  $\alpha = \beta = 180^\circ$ ; (b): Trigonale Bipyramide:  $\alpha = 120^\circ$ ,  $\beta = 180^\circ$ .

Pentakoordinierte Verbindungen können durch den Trigonalitätsindex  $\tau = (\beta - \alpha)/60$  beschrieben werden ( $\beta \geq \alpha$ ).<sup>[95,96]</sup> In einem perfekt trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder mit  $\alpha = 120^\circ$  und  $\beta = 180^\circ$  wird somit ein Faktor  $\tau = 1$  gefunden. In einem perfekt quadratisch-planaren Koordinationspolyeder mit  $\alpha = \beta = 180^\circ$  ergibt sich hingegen ein Faktor  $\tau = 0$ . Alle von den beiden Idealformen abweichenden Strukturen mit einer Koordinationszahl KZ = 5 lassen sich durch einen Faktor  $0 < \tau < 1$  beschreiben.

Die PMDTA-Komplexe (72)–(78) weisen Trigonalitätsindizes  $0.21 \leq \tau \leq 0.35$  auf und können somit alle als verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert angesehen werden (Tabelle 5).



	(72)	(73)	(74)	(75)	(76)	(77)	(78)
$\tau$	0.21	0.35	0.29	0.34	0.26	0.22	0.30

Tabelle 5: Trigonalitätsindizes  $\tau$  der Komplexe (72)–(78).

In allen Fällen wirkt PMDTA als tridentater Ligand und besetzt am Kupferzentrum drei Koordinationsstellen in der Basisebene. Die  $\text{PF}_6^-$ -Anionen zeigen ausgeprägte Librations-Bewegungen und liegen mit Ausnahme von  $[\text{Cu}(\text{PMDTA})\text{Cl}(\text{PF}_6)]$  als nichtkoordinierende Anionen vor.

$[\text{Cu}(\text{PMDTA})\text{Cl}_2]$  (72) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Abbildung 41).

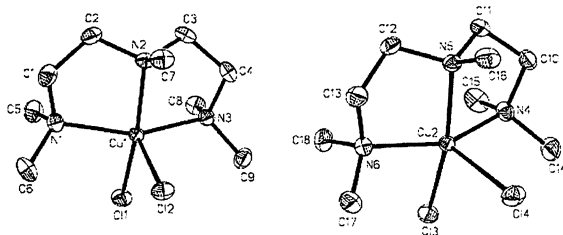


Abbildung 41: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (72) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Das Kristallgitter enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle nahezu identischer Konstitution in der asymmetrischen Einheit. Die vierte und fünfte Koordinationsstelle am Kupferzentrum wird von Chlorid-Ionen eingenommen, die eine axiale und eine äquatoriale Position besetzen {Molekül 1:  $\text{Cu1}-\text{Cl1} = 2.294(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1}-\text{Cl2} = 2.482(1) \text{ \AA}$ ; Molekül 2:  $\text{Cu2}-\text{Cl3} = 2.298(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2}-\text{Cl4} = 2.485(1) \text{ \AA}$ }.

$[\text{Cu}(\text{PMDTA})(\text{Me}_2\text{CO})\text{Cl}]\text{PF}_6$  (73) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  (Abbildung 42).

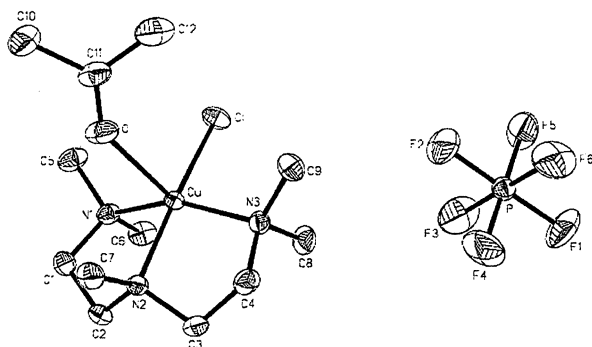


Abbildung 42: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (73) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Ein Chlorid-Ion dient als vierter äquatorialer, ein Aceton-Molekül hingegen als axialer Ligand. Die Cu–Cl-Bindung von 2.253(1) Å ist signifikant kürzer als die äquatorialen Cu–Cl-Bindungen {Cu1–Cl1 = 2.294(1) Å, Cu2–Cl3 = 2.298(1) Å} der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (72).

[Cu(PMDTA)OAc]PF<sub>6</sub> (74) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  (Abbildung 43).

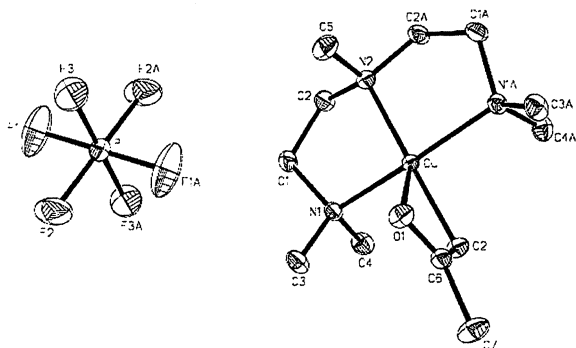
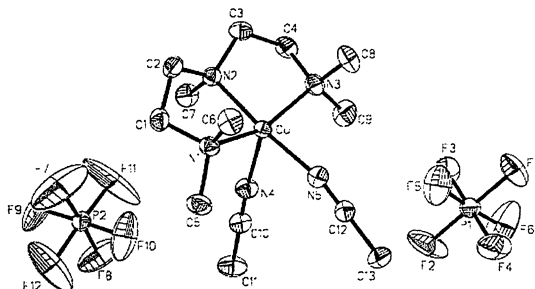


Abbildung 43: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (74) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Der bidentate Acetat-Ligand bildet zwei signifikant unterschiedlich lange Bindungen, eine axiale {Cu–O1 = 2.055(2) Å} und eine äquatoriale {Cu–O2 = 1.941(1) Å}, zum

Kupferzentrum aus. Der längeren Cu–O-Bindung entspricht die kürzere C–O-Bindung {C6–O1 = 1.243(2) Å}, welche demzufolge den höheren Doppelbindungscharakter besitzt.

[Cu(PMDTA)(MeCN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**75**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* (Abbildung 44).



Diese bilden zentrosymmetrische Dimere, welche durch zwei symmetrieverwandte O–H ··· Cl Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind.

[Cu(PMDTA)(DMF)Cl]PF<sub>6</sub> (77) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Abbildung 46).

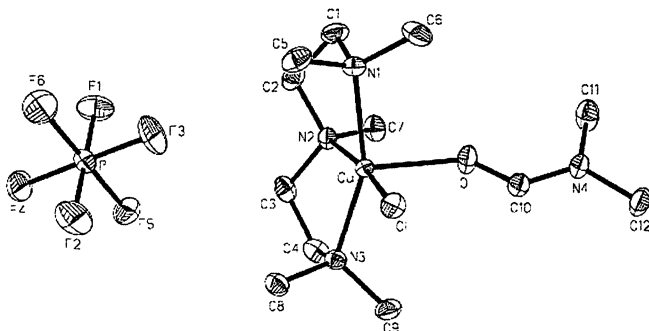


Abbildung 46: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (77) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Es weist eine sehr ähnliche Molekülstruktur wie [Cu(PMDTA)(Me<sub>2</sub>CO)Cl]PF<sub>6</sub> (73) auf. DMF dient als axialer Ligand, es wird eine Cu–O-Bindungslänge von 2.224(1) Å gefunden.

[Cu(PMDTA)Cl]PF<sub>6</sub> (78) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Abbildung 47).

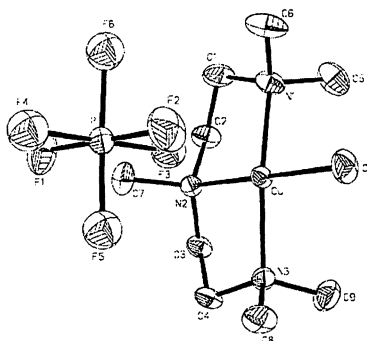


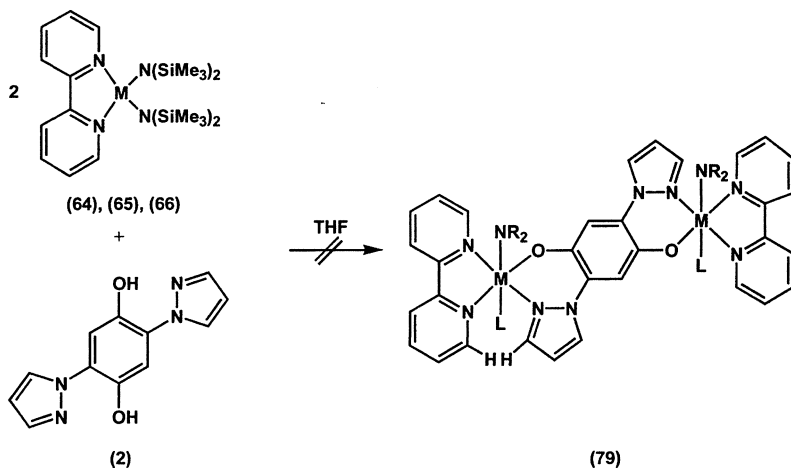
Abbildung 47: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (78) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Das Fluoratom F3 des schwach gebundenen  $\text{PF}_6^-$ -Anions wirkt als axialer Ligand  $\{\text{Cu} \cdots \text{F3} = 2.652(3) \text{ \AA}\}$ . Die Bindungslängen der F–P-Bindungen weisen im Rahmen der Fehlergrenzen ähnliche Längen auf.

## 1.5 Dinukleare Koordinationsverbindungen mit *para*-Hydrochinon-Liganden

### 1.5.1 Umsetzungen von 2,2'-Bipyridin-Addukten (64)-(66) mit (2)

Durch Umsetzungen der 2,2'-Bipyridin-Komplexe (64), (65) und (66) mit dem difunktionellen Liganden (2) konnten keine definierten dinuklearen Komplexe (79) gewonnen werden (Schema 21). Stattdessen erhielt man Präzipitate, die auf die Bildung unlöslicher oligo- und polynuklearer Koordinationsverbindungen hindeuten.



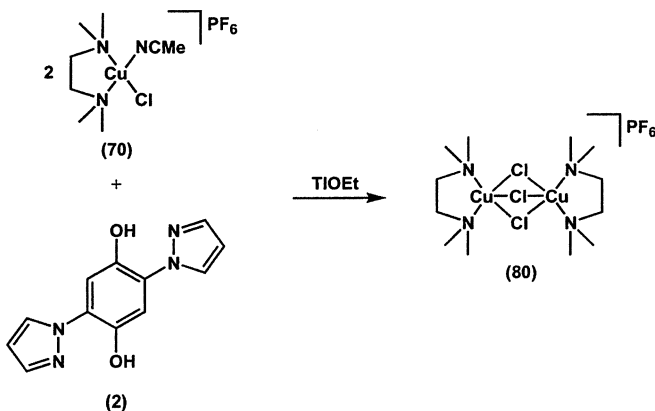
Schema 21: Umsetzungen von (64), (65) und (66) mit (2). M =  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (64),  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (65),  $\text{Co}^{\text{II}}$  (66);  
L = THF; R =  $\text{SiMe}_3$ .

Die beiden Liganden  $\text{NR}_2$  und L in (79) (Schema 21) wurden zur besseren Übersichtlichkeit trans-kodiniert dargestellt. Aufgrund der möglichen Repulsion zwischen Protonen des 2,2'-Bipyridin und des Pyrazolyl-Restes ist eine cis-Koordination ebenso denkbar. Sollten sich die

Liganden  $\text{NR}_2$  und  $\text{L}$  in (79) durch weitere Moleküle von (2) verdrängen lassen, so wäre eine Polymer-Bildung trotz Koordination von 2,2'-Bipyridin an den Zentralmetallen möglich.

### 1.5.2 Umsetzung von (70) mit (2)

Auch die Reaktion von (70) mit (2) in Anwesenheit von Basen führte zur Bildung unlöslicher Niederschläge. Der Versuch, Thalliummethanolat zur Deprotonierung des Hydrochinon-Liganden unter gleichzeitiger Abstraktion eines Chlorid-Ions zu nutzen, erbrachte das gleiche Ergebnis. Aus der Mutterlauge dieser Reaktion konnten jedoch in sehr geringer Ausbeute Einkristalle von  $[(\text{TMEDA})_2\text{Cu}_2\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$  (80) isoliert werden (Schema 22).<sup>[92]</sup>



Schema 22: Umsetzung von (2) mit (70).

Die Bildung von (80) ist sehr überraschend, da in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen von Thalliummethanolat eine quantitative Fällung von  $\text{TlCl}$  zu erwarten gewesen wäre. Da nur sehr geringe Mengen von (80) entstanden, ist deren Bildung unter Umständen auf das Vorliegen eines geringen Unterschusses von Thalliummethanolat zurückzuführen. Thalliummethanolat zeigt eine sehr große Hydrolyseempfindlichkeit und zersetzt sich auch bei Lagerung unter getrockneten Inertgasen langsam, auf eine Titerbestimmung wurde aufgrund der starken Toxizität verzichtet.





### 1.5.3 Umsetzungen von Cu<sup>II</sup>-PMDTA-Komplexen (73)-(75) mit (2) und (2-Br)

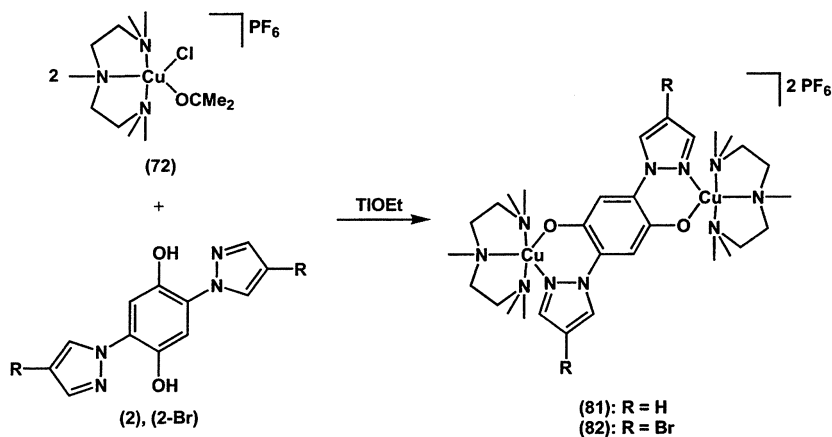
Versuche, [Cu(PMDTA)OAc]PF<sub>6</sub> (74) mit (2) umzusetzen, führten nicht zur Bildung eines dinuklearen Komplexes, sondern zur quantitativen Kristallisation eines neuen Polymorphs von [Cu(PMDTA)OAc]PF<sub>6</sub> (74a) {Orthorhombische Raumgruppe *Pmn*2<sub>1</sub>, *a* = 9.807(1) Å, *b* = 7.493(2) Å, *c* = 12.535(2) Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; vergleiche dazu (74): monokline Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*m*, *a* = 6.3437(1) Å, *b* = 17.518(3) Å, *c* = 7.951(2) Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.56(1)^\circ$ }. Der am Cu<sup>II</sup>-Ion koordinierte Acetat-Ligand vermag demnach nicht vom Cu<sup>II</sup>-Zentrum abzu dissoziieren und den Hydrochinon-Liganden zu deprotonieren.

Daher wurde im Folgenden versucht, [Cu(PMDTA)(Me<sub>2</sub>CO)Cl]PF<sub>6</sub> (73) mit (2) in Anwesenheit starker Basen umzusetzen.

#### 1.5.3.1 Synthesen von (81) und (82)

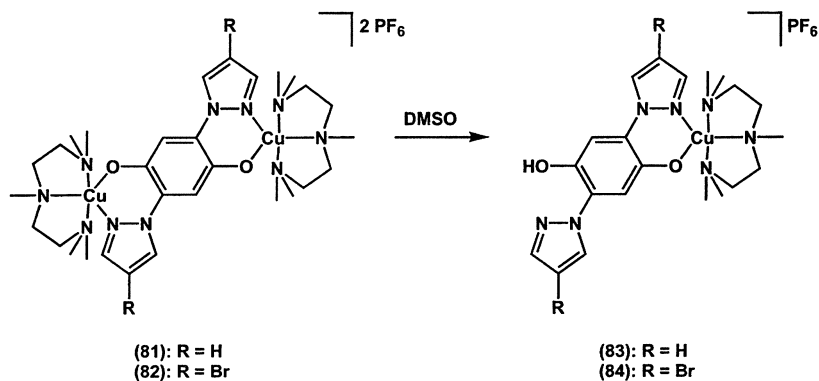
Der gewünschte dinukleare Hydrochinon-verbrückte Cu<sup>II</sup>-Komplex (81) konnten schließlich durch die Umsetzung von (2) mit (73) in absolutem Ethanol in Anwesenheit von Thalliumethanolat erhalten werden.<sup>[74];9</sup> In analoger Weise wurde (82) aus 2,5-Bis(4-bromopyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (2-Br) und (73) gewonnen (Schema 23). Versuche, Thalliumethanolat durch andere, weniger toxische Basen zu ersetzen, waren hingegen nicht erfolgreich.

<sup>9</sup> Synthese von (81): TIOEt (0.50 g; 2.00 mmol) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer Lösung von (72) (0.95 g; 2.00 mmol) und (2) (0.24 g; 1.00 mmol) in wasserfreiem Ethanol gegeben. Es bildete sich ein violetter Niederschlag. Nach beendeter TIOEt-Zugabe wurde für weitere 60 min gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der verbliebene feste Rückstand wurde in DMF aufgenommen und zur Abtrennung von TlCl filtriert. Schwarze Einkristalle von (81) wurden durch Gasphasen-Diffusion von Et<sub>2</sub>O in das Filtrat erhalten. Ausbeute: 0.53 g (0.53 mmol, 53 %). Die Synthese von (82) erfolgte auf analogem Weg ausgehend von (72), (2-Br) und TIOEt.



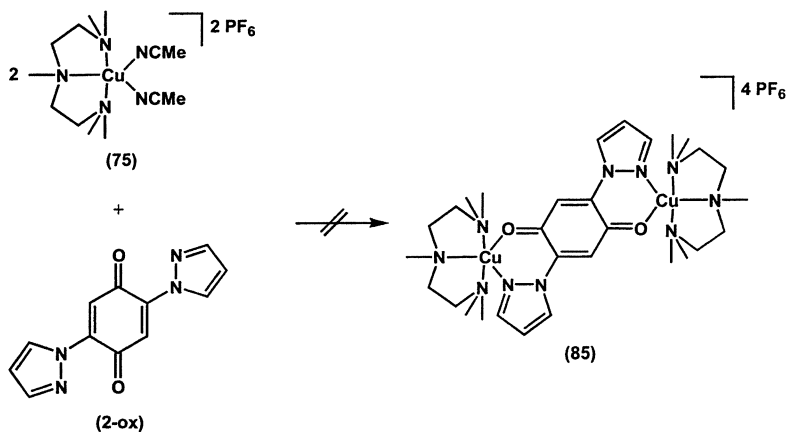
Schema 23: Synthese von (81) und (82).

Die dinuklearen Komplexe (81) und (82) sind nur in stark polaren Solventien löslich und zeigen eine hohe Löslichkeit in DMF. In anderen polaren Donorlösungsmitteln (z.B. DMSO) tritt hingegen eine irreversible Dissoziation auf (Schema 24).



Schema 24: Dissoziation von (81) und (82).

Aus den grünen Lösungen dieser Dissoziationsreaktion konnten keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Als Hauptprodukte wurden aber mittels MALDI-MS mononukleare Komplexe (83) bzw. (84) identifiziert (Schema 24). Da die Spin-Spin-Kopplung zwischen zwei verbrückten  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen maßgeblich vom Oxidationszustand des Brückenliganden abhängig sein dürfte, wurde versucht, den dinuklearen Benzochinon-Komplex (85) darzustellen, um diese Annahme überprüfen zu können. Als Edukt der Wahl schien sich (75) anzubieten, das neben dem tridentaten PMDTA zwei Acetonitril-Liganden aufweist (Schema 25).



Schema 25: Umsetzung von (2-ox) mit (75).

Aus dem Reaktionsgemisch wurden jedoch lediglich die Edukte quantitativ zurückgewonnen. Demnach ist (2-ox) ein zu schwacher Ligand, um die an das Kupferzentrum koordinierten Acetonitril-Moleküle verdrängen zu können.

### 1.5.3.2 Festkörperstrukturen von (81) und (82)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von (81) und (82) wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in gesättigte DMF-Lösungen der Komplexe bei Raumtemperatur erhalten. Im Festkörper liegen beiden Verbindungen als isolierte dinukleare Einheiten vor. (81) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Abbildung 49).<sup>[74]</sup>

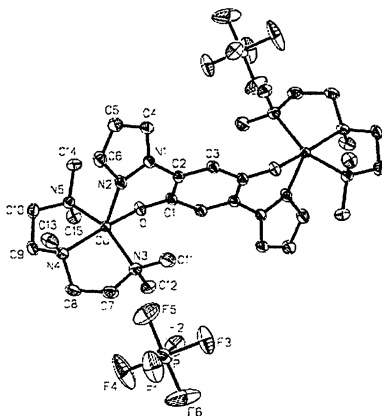


Abbildung 49: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (81) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Der Komplex ist zentrosymmetrisch und weist ein kristallographisches Inversionszentrum im Mittelpunkt des Hydrochinonringes auf. Die Kupfer-Ionen zeigen eine näherungsweise quadratisch-pyramidale Koordination. Die Atome O, N3, N4 und N5 bilden die Basisebene, das Pyrazolyl-Stickstoff-Atom N2 nimmt hingegen die axiale Position ein {Cu–O = 1.915(1) Å, Cu–N(2) = 2.271(2) Å, Cu–N(3) = 2.101(2) Å, Cu–N(4) = 2.052(1) Å, Cu–N(5) = 2.080(1) Å}. Die Cu<sup>II</sup>-Ionen liegen 0.34 Å oberhalb der Ebene, die durch N3, N4, N5 und O aufgespannt wird. Es treten intramolekulare Cu–Cu-Abstände von 8.23 Å auf. Die Ebenen der Pyrazolyl-Gruppen sind gegen die Ebene des zentralen Hydrochinonringes um 43.9° verdreht. Die nichtkoordinierenden PF<sub>6</sub>-Anionen zeigen starke Librationsbewegungen.

(82)  $\cdot 3\text{DMF} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ . Die Bindungsparameter entsprechen im Rahmen der Fehlergenauigkeit den für (81) gefundenen Werten,<sup>[74]</sup> auf eine Besprechung der Festkörperstruktur wird daher an dieser Stelle verzichtet.

### 1.5.3.3 Magnetische Untersuchungen an (81) und (82)

Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  von (81) wurden an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt.<sup>[76]</sup>

Mit sinkender Temperatur steigt die magnetische Suszeptibilität zunächst an. Bei  $T \approx 45\text{ K}$  deutet sich die Ausbildung eines breiten Maximums an, welches jedoch von einem steilen Tieftemperaturanstieg der magnetischen Suszeptibilität überlagert wird (Abbildung 50).

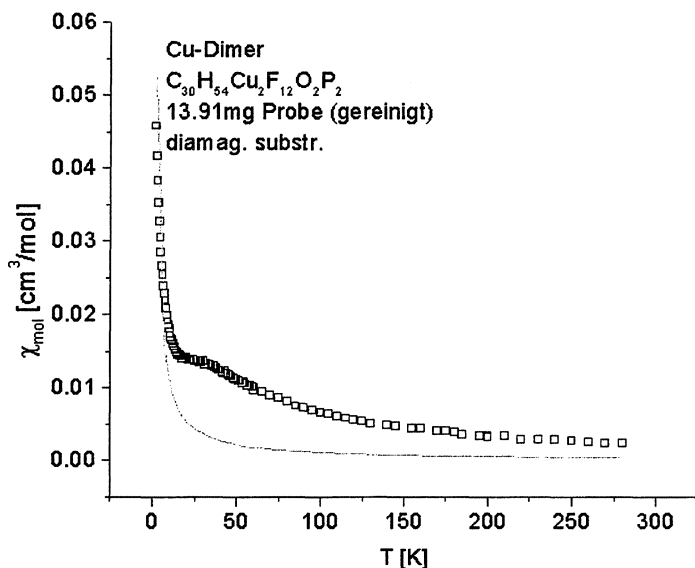


Abbildung 50: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T)$  von (81).

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung  $M(B)$  kann bei kleinen Magnetfeldern  $B \leq 10$  Tesla durch eine Brillouin-Funktion beschrieben werden. Bereits bei  $B = 5$  Tesla tritt eine Sättigungsmagnetisierung  $M = 0.3 \mu_B$  auf. Demnach verhalten sich 30 % der in der Probe enthaltenen  $S = \frac{1}{2}$  Zentren im Sinne freier, nicht gekoppelter Spins.

Das Verhalten dieser ungekoppelten Spins kann mit Hilfe des Curie-Gesetzes beschrieben werden. Subtrahiert man den Beitrag dieser ungekoppelten Spins zur magnetischen Suszeptibilität von den experimentell bestimmten Werten des realen Systems, wird folgende Auftragung  $\chi(T)$  erhalten (Abbildung 51):

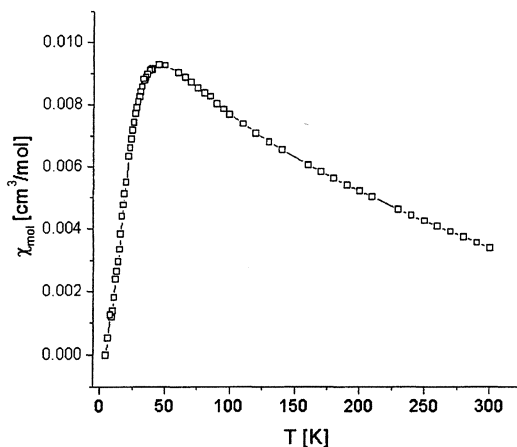


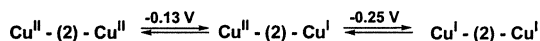
Abbildung 51: Korrigierte Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T)$  von (81).

Mittels einer Näherung nach *Bleaney* und *Bowers*<sup>[98]</sup> kann (81) unter Verwendung der korrigierten Daten als antiferromagnetisch gekoppeltes  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Dimer mit einer Kopplungskonstante  $J = 30$  K beschrieben werden. TXRF-Untersuchungen ergaben, dass (81) mit  $\text{Tl}^{\text{I}}$ -Ionen verunreinigt ist. Es wird ein  $\text{Cu}/\text{Tl}$  Verhältnis von 10/1 in der Probe vorgefunden. Die oben beschriebenen paramagnetischen Verunreinigungen könnten somit auf dinukleare Komplexe in der Probe zurückzuführen sein, in denen jeweils eines der beiden  $S = \frac{1}{2}$   $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen durch ein diamagnetisches  $\text{Tl}^{\text{I}}$ -Ion ersetzt ist. Eine Abtrennung dieser Verunreinigungen war aufgrund der Labilität von (81) in den erforderlichen stark polaren Donorlösungsmitteln nicht möglich.

Die magnetischen Eigenschaften von **(82)**·3DMF·Et<sub>2</sub>O ähneln denen von **(81)**.<sup>[76]</sup> Unter Berücksichtigung eines Anteils von 15 % ungekoppelten  $S = \frac{1}{2}$  Zentren können die Messdaten mittels der Näherung nach *Bleaney* und *Bowers* durch eine Kopplungskonstante  $J = 35$  K beschrieben werden. TXRF-Untersuchungen an **(82)**·3DMF·Et<sub>2</sub>O zeigten, dass die Probe ebenfalls mit Thallium-Ionen verunreinigt war.

### 1.5.3.4 Elektrochemische Untersuchungen an **(81)**

Im dikationischen Komplex **(81)** sind zwei quasi-reversible Einelektronen-Reduktionsprozesse ( $E^0 = -0.13$  V;  $E^0 = -0.25$  V) zu beobachten, welche Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>-Übergängen entsprechen.<sup>[92];10</sup>



Beim Versuch, den zentralen Hydrochinon-Liganden zu oxidieren, zersetzt sich das Molekül. Dies ist nicht verwunderlich, da bereits die Ausgangsverbindung in Lösung nur begrenzt beständig ist und zur Dissoziation neigt.

<sup>10</sup> Die experimentelle Durchführung erfolgte in DMF mit [NBu<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> als Leitsalz in einer Drei-Elektroden-Zelle {Platin-Arbeits Elektrode; Platin-Gegenelektrode; wässrige, gesättigte Kalomel-Referenzelektrode (SCE)}.

## 1.6 Koordinationspolymere mit *para*-Hydrochinon-Liganden

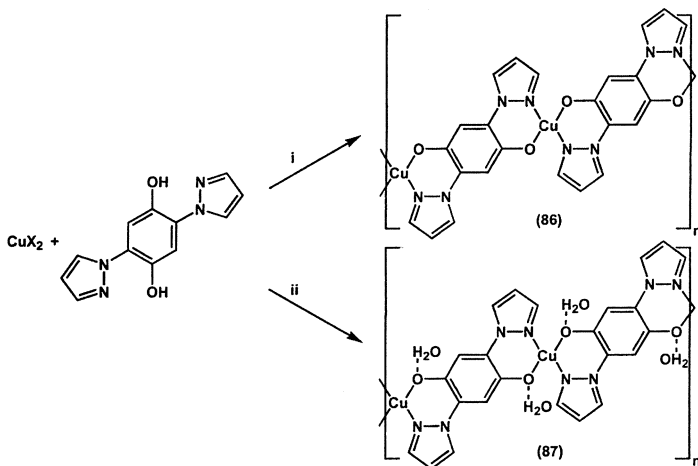
Zur Synthese von Koordinationspolymeren wurden zwei verschiedene Strategien verfolgt:

1.  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -haltige Koordinationspolymere wurden in einer Säure-Base-Reaktion aus 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon (**2**) und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  hergestellt (Schema 26). Diese an das Reaktionsmedium Wasser/Ammoniak gebundene Syntheseroute konnte nicht auf andere Übergangsmetallionen wie  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{II}}$  übertragen werden. Die Koordinationspolymere dieser Metalle fielen als amorphe Feststoffe an, so dass ihre Festkörperstrukturen nicht aufzuklären waren. Ein weiteres Problem lag in der Copräzipitation paramagnetischer basischer Metalloxide, welche die Ergebnisse der magnetischen Messungen beeinträchtigten.
2.  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -haltige Koordinationspolymere wurden in einer Redoxpolymerisation aus 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-benzochinon (**2-ox**) und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gewonnen.



## 1.6.1 Koordinationspolymere von $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen und (2)

$\text{Cu}^{\text{II}}$ -haltige Koordinationspolymere konnten in Form zweier Pseudopolymorphe (86) und (87) präpariert werden (Schema 26).



Schema 26: Synthesewege zu den pseudopolymorphen Koordinationspolymeren (86) und (87). i:  $\text{NH}_3(\text{aq})/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{X} = \text{Br}^-$ ; ii:  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ,  $\text{X}_2 = \text{SO}_4^{2-} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.6.1.1 Synthese, Festkörperstruktur und Kristallwachstum von (86)

Wird eine Lösung von (1) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit einer Lösung von  $\text{CuBr}_2$  in wässrigem Ammoniak überschichtet, fällt das Koordinationspolymer (86) im Laufe einiger Tage als violetter, mikrokristalliner Niederschlag aus.<sup>[99]</sup> Die Mikrokristallite zeigen ein spherulitisches Wachstum, bei dem Kristall-Nadeln mit einer Länge bis zu  $100\ \mu\text{m}$  zu igelförmigen Aggregaten verbunden werden. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung blieben Versuche zur Um- oder Rekristallisation erfolglos. Die Festkörperstruktur des Koordinationspolymers konnte dennoch aus hochaufgelösten Röntgen-Pulverbeugungsaufnahmen mittels der Methode des „Simulated Annealings“ bestimmt werden (trikline Raumgruppe  $P-1$ ,  $a = 5.1723(5)\ \text{\AA}$ ,  $b = 7.9587(9)\ \text{\AA}$ ,  $c = 8.2298(11)\ \text{\AA}$ ,  $\alpha =$

$118.221(6)^\circ$ ,  $\beta = 91.520(9)^\circ$ ,  $\gamma = 100.148(8)^\circ$ .<sup>[99]</sup> Im Festkörper zeigt (86) weitgehend voneinander isolierte lineare Ketten aus  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen und verbrückenden 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon-Liganden, die parallel zur kristallographischen *c*-Achse ausgerichtet sind. Die  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen sind quadratisch-planar von zwei trans-ständigen Pyrazolyl-Stickstoff-Atomen und zwei Sauerstoff-Atomen deprotonierter Hydrochinone umgeben. Innerhalb der Ketten betragen die Abstände aufeinander folgender  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen 8.23 Å. Die Ketten selbst werden entlang der kristallographischen *a*-Achse gestapelt. Die kürzesten Abstände zwischen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen benachbarter Ketten betragen 5.2 Å.

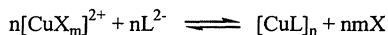
Die geringe Kristallinität und das spherulitische Wachstum von (86) lassen sich mit der ausgeprägten Anisotropie der Bindungsverhältnisse im Festkörper erklären. Es treten sehr starke kovalente Bindungen innerhalb der Ketten entlang der *c*-Achse auf. Diesen stehen nur sehr schwache van der Waals-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten entlang der *a*- und *b*-Achse gegenüber.<sup>[100]</sup>

Im allgemeinen kann das Kristallwachstum von Koordinationspolymeren auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

1. Es lagern sich bereits vorgeformte Polymerketten aneinander.
2. In einem simultanen Prozess werden koordinative Bindungen zwischen oligonuklearen Komplexfragmenten ausgebildet, die sich zeitgleich in der zweiten und dritten Dimension zum Festkörper zusammenfügen.

Da die Polymerketten von (86) eine starre Konformation und demzufolge eine geringe Löslichkeit besitzen, erscheint ein Kristallwachstum ausgehend von vorgeformten Ketten nach Weg 1.) unwahrscheinlich.

Eine Kristallisation des Koordinationspolymers ist daher vermutlich besser nach Weg 2.) zu erreichen. Dazu muss gewährleistet werden, dass die Geschwindigkeit des Kettenwachstums entlang der *a*-Achse in der Größenordnung der Geschwindigkeit der Oligomer-Anlagerung entlang der *b*- und *c*-Achsen liegt.<sup>[100]</sup> Dies ist nur dann gegeben, wenn sich die Komplexbildungsreaktion (Schema 27) in der Nähe ihres Gleichgewichtszustandes befindet:



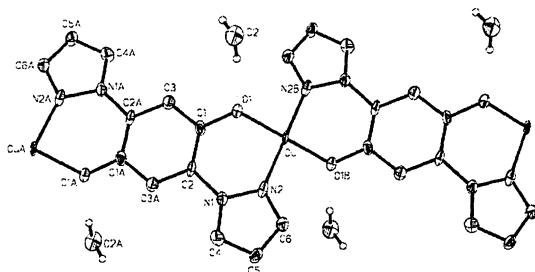
Schema 27: Bildung des Koordinationspolymers (86). L = 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon; X =  $\text{NH}_3$ .

In diesem Fall besäße die Rate der Polymerisations-Reaktion einen ähnlichen Betrag wie die Rate der Zusammenlagerung benachbarter Kettenfragmente. Gleichgewichtsnahen Bedingungen lassen sich beispielsweise unter Ausnutzung der Säure-Base-Eigenschaften des Liganden in einphasigen Lösungsmittelsystemen erreichen. Im stark alkalischen Milieu wird der Ligand deprotoniert und in seine anionische Form überführt. Im neutralen Milieu liegt der Ligand in seiner ungeladenen Form vor, beim Ansäuern werden die Pyrazolyl-Stickstoff-Atome protoniert. Mit sinkendem pH-Wert nimmt somit die Donorfähigkeit des Liganden ab. Dies wird experimentell durch die Beobachtung bestätigt, dass in Lösungen, die  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Salze und **(2)** enthalten, ein Präzipitat nur bei  $\text{pH} > 3.5$  entsteht.<sup>[100]</sup> Daher wurde versucht, eine Kristallisation des Polymers aus saurer Lösung durch langsame Erhöhung des pH-Wertes zu erreichen. Experimentell kann dies in einem H-Rohr verwirklicht werden, dessen erster Schenkel mit einer wässrigen Lösung von **(2)** und  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pH} = 3$ ) befüllt ist, während in den zweiten Schenkel des H-Rohres eine wässrige Ammoniaklösung gegeben wird. Durch langsame Gasphasendiffusion des Ammoniaks in die saure Lösung von **(2)** und  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wird deren pH-Wert langsam erhöht.<sup>[100]</sup> Entgegen der Erwartung führte dieser Syntheseweg jedoch nur zur Bildung amorpher Feststoffe.

### 1.6.1.2 Synthese und Festkörperstruktur von **(87)**

Zur Synthese des Pseudopolymorphs **(87)** wurden äquimolare Mengen **(2)** und  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  jeweils an den Böden der Schenkel eines H-Rohres positioniert und vorsichtig mit konzentriertem Ammoniak überschichtet.<sup>[74]</sup> In diesem einphasigen System treten weniger scharfe Konzentrationsgefälle auf als im Falle des oben beschriebenen Zweiphasensystems  $\{\text{(2) in CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CuBr}_2 \text{ in NH}_3(\text{aq})\}$ . Darüber hinaus ist die Reaktionszone nicht auf eine zweidimensionale Grenzfläche beschränkt.

Die erhaltenen Einkristalle besaßen einen tafligen Habitus und Kantenlängen von bis zu  $100 \times 250 \mu\text{m}^2$ . Die Struktur von **(87)** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 52).<sup>[74]</sup> **(87)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $a = 8.3167(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.8505(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.561(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.108(7)^\circ$ ) {vergleiche dazu **(86)**: triklin Raumgruppe  $P-1$ ,  $a = 5.1723(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.9587(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.2298(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 118.221(6)^\circ$ ,  $\beta = 91.520(9)^\circ$ ,  $\gamma = 100.148(8)^\circ$ }.



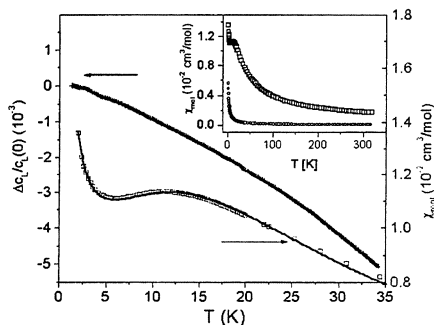


Abbildung 53: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{mol}(T)$  (rechts) und der longitudinalen Elastizitätskonstante  $c_L(T)$  (links) von (86).

Mit sinkender Temperatur nimmt die magnetische Suszeptibilität zu, durchläuft ein breites Maximum bei  $T \approx 12$  K und steigt bei tiefen Temperaturen erneut sehr stark an (Abbildung 53). Der Tieftemperaturanstieg kann in magnetischen Feldern bis 5 Tesla sehr leicht unterdrückt werden und ist auf die Sättigung paramagnetischer  $S = \frac{1}{2}$  Verunreinigungen zurückzuführen. Im vorliegenden Fall wirken die Kettenenden als paramagnetische Verunreinigungen. Unter der Annahme, dass der Curie-Anteil von 3% paramagnetischen Verunreinigungen ausschließlich auf terminale  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen zurückzuführen ist, weisen die Polymerketten im Festkörper eine durchschnittliche Länge von 70 Einheiten auf.

Das Maximum, das die Funktion  $\chi(T)$  bei 12 K durchläuft, spiegelt das Verhalten einer homogenen antiferromagnetischen  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg Spinkette wieder. Die Kopplungskonstante wurde unter Berücksichtigung der Annahme, dass in der Probe 3 % der Spins ungekoppelt vorliegen, mittels einer Näherung nach *Bonner und Fisher* auf  $J = 21.5$  K bestimmt. Isotherme Magnetisierungsmessungen bei tiefen Temperaturen zeigten, dass in Feldern größer 35 T eine Sättigung des Spinsystems auftritt.

Um (86) auf strukturelle oder magnetische Phasenübergänge hin zu untersuchen, wurde die Ausbreitung von Ultraschall in gepressten Pulverproben von (86) studiert, die als Bindemittel 3% von (1) enthielten. Diese Pulverproben stellen isotrope elastische Medien dar, da sich Ultraschall aufgrund der Polykristallinität des Materials innerhalb der Probe in alle Raumrichtungen gleich schnell ausbreitet.

Die longitudinale Elastizitätskonstante  $c_L$  zeigt ein temperaturabhängiges Verhalten ohne ausgeprägte Anomalien (Abbildung 53). Diese wären im Falle magnetischer oder struktureller

Phasenübergänge unter Ausbildung langreichweitiger dreidimensionaler Ordnung zu erwarten; ihre Abwesenheit belegt somit den eindimensionalen Charakter von (86).

Weiterhin wurde der Einfluß von Magnetfeldern auf  $c_L$  nahe der Sättigungsmagnetisierung bei tiefen Temperaturen untersucht (Abbildung 54).<sup>[101]</sup>

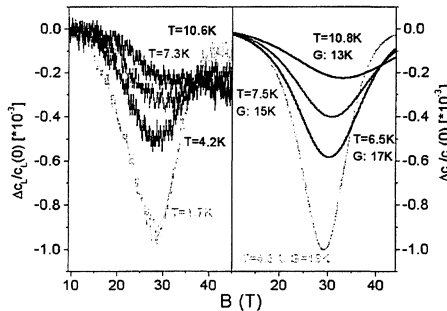


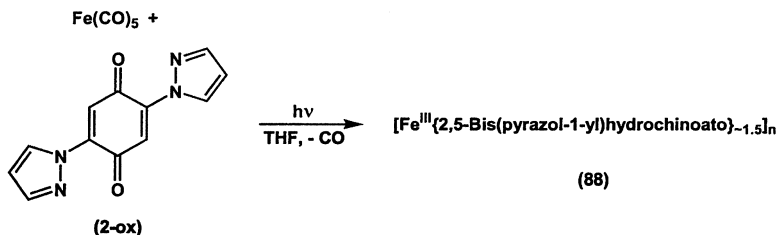
Abbildung 54: Beobachtete (links,  $T = 1.7, 4.2, 7.3, 10.6$  K) und berechnete (rechts,  $T = 4.3, 6.5, 7.5, 10.8$  K) longitudinale Elastizitätskonstante  $c_L(B)$  von (86).

Die Auftragung der longitudinalen Elastizitätskonstante  $c_L(B)$  für Temperaturen  $T_B = 1.7, 4.2, 7.3$  sowie  $10.6$  K gegen Magnetfelder  $B < 45$  Tesla zeigt Minima im Bereich von  $B = 30$  Tesla. Dieses anomale Verhalten ist am stärksten ausgeprägt bei  $T_B = 1.7$  K und wird mit steigender Temperatur schwächer. Bei  $T_B = 25.3$  K ist kein Minimum mehr zu beobachten.  $C_L$  verhält sich somit nahezu unabhängig vom externen Magnetfeld. Das Auftreten einer ausgeprägten akustischen Anomalie bei Temperaturen  $k_B T < |J|$  und ihr Verschwinden bei  $k_B T > |J|$  legt nahe, dass eine enge Beziehung zwischen den magnetischen und den akustischen Eigenschaften des Koordinationspolymers vorliegt. Die experimentell bestimmten Kurvenverläufe konnten unter Berücksichtigung eines magnetokalorischen Effekts durch ein theoretisches Modell erklärt werden.

## 1.6.2 Koordinationspolymere von Fe<sup>III</sup>-Ionen und (2)

Versuche, Koordinationspolymere von (2) und anderen Metall-Ionen als Cu<sup>II</sup> in einer Säure-Base-Reaktion darzustellen, waren nicht erfolgreich. Aufgrund dieser Probleme wurde die Redoxpolymerisation als neue, vielversprechende Syntheseroute zu *para*-Hydrochinonhaltigen Koordinationspolymeren erschlossen. Sie beruht auf der Reaktion von 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-benzochinon (**2-ox**) mit Metallcarbonyl-Komplexen in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur. Hilfsbasen werden nicht benötigt, die Aktivierung der Carbonylverbindungen erfolgte durch Bestrahlung mit Tageslicht. Der Reaktionsverlauf lässt sich leicht mittels Infrarotspektroskopie verfolgen. Das Verschwinden der C=O-Valenzschwingung des Chinonkerns zeigt dessen vollständige Reduktion an.

Als Modellreaktion wurde die Umsetzung von (**2-ox**) mit Fe(CO)<sub>5</sub> untersucht (Schema 28). Werden Lösungen beider Komponenten in THF dem Sonnenlicht ausgesetzt, fallen tiefblaue, amorphe Feststoffe (**88**) an.



Schema 28: Syntheseroute zum Koordinationspolymer (**88**).

Es wurden Reaktionen mit den unterschiedlichen Edukt-Stöchiometrien (**2-ox**) / Fe(CO)<sub>5</sub> = 1 : 1 bzw. 1 : 1.5 durchgeführt. Da Eisen-Ionen tetraedrische und oktaedrische Koordinationen zeigen, sollte die 1 : 1 Stöchiometrie zum Aufbau kettenförmiger Polymere {zwei Liganden (**2**) koordinieren das Eisen-Ion tetraedrisch}, die 1 : 1.5 Stöchiometrie hingegen zum Aufbau dreidimensionaler Netzwerke {drei Liganden (**2**) koordinieren das Eisen-Ion} führen.

Entgegen dieser Erwartung ergaben die Produkte beider Reaktionen identische Elementaranalysen. Im Falle Reaktion mit äquimolarer Stöchiometrie wurde in der Mutterlauge unumgesetztes Fe(CO)<sub>5</sub> IR-spektroskopisch nachgewiesen. Das auf beiden Reaktionswegen erhaltene, tiefblaue, unlösliche Koordinationspolymer (**88**) wurde auf seine Festkörpereigenschaften hin untersucht.

Das Vorliegen von Banden im IR-Spektrum von (**88**), die charakteristisch für aromatische C=C-Valenzschwingungen sind, belegt die Anwesenheit des Brückenliganden (**2**) in seiner reduzierten Form (Es traten keine Banden auf, die C=C- bzw. C=O-Valenzschwingungen von (**2-ox**) zuzuordnen sind). Da keine für C≡O-Valenzschwingungen charakteristischen Banden gefunden wurden, liegen im Polymer keine koordinierten CO-Liganden mehr vor. Dieser Befund wird durch thermogravimetrische Untersuchungen bestätigt, die zeigten, dass beim Erhitzen von (**88**) bis zu einer Temperatur von 300 °C kein nennenswerter Massenverlust auftritt. Erst ab 300 °C setzt eine signifikante Massenabnahme ein, die auf eine Thermolyse der Probe schließen lässt.

Die intensive, tiefblaue Farbe von (**88**) schien zunächst auf einen Fe(II)-Fe(III) metal-to-metal *charge transfer* hinzudeuten (vergleiche Berliner Blau). Mittels ESCA-Spektroskopie wurde jedoch gezeigt, dass die Eisenionen ausschließlich in der Oxidationsstufe +III vorliegen. Versuche, durch Variation der Reaktionsbedingungen die Bildungsgeschwindigkeit des Polymers zu senken und die Kristallinität zu erhöhen, blieben erfolglos.

Die magnetischen Eigenschaften von (**88**) wurden durch temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  an einem SQUID-Magnetometer bestimmt. Aus der Auftragung der Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität ist ersichtlich, dass  $\chi^{-1}(T)$  bei tiefen Temperaturen keinen linearen Verlauf mehr zeigt (Abbildung 55). Das magnetische Verhalten von (**88**) folgt demnach nicht dem Curie-Gesetz für ungekoppelte paramagnetische Zentren, sondern muss durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden, welches schwache magnetische Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt.



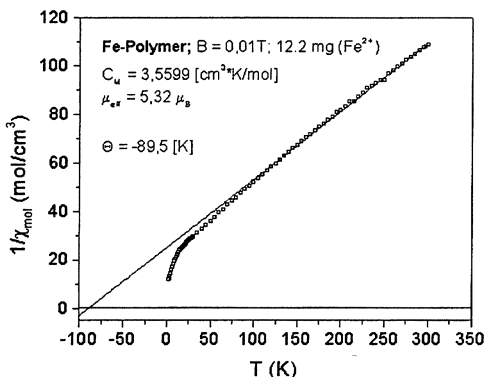


Abbildung 55: Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi^{-1}(T)$  von (88).

Aus der Extrapolation von  $\chi^{-1}(T)$  des Hochtemperaturbereichs auf  $\chi^{-1} = 0$  wird ein Schnittpunkt mit der Abszisse bei  $T = -89.5$  K erhalten (Abbildung 55). Dieser Abszissen-Schnittpunkt entspricht der Weiss-Konstante  $\theta$ . Das negative Vorzeichen der Weiss-Konstante  $\theta = -89.5$  K zeigt kurzreichweitige antiferromagnetische Wechselwirkungen in (88) an.

Aufgrund der dreiwertigen Oxidationsstufe der Eisenzentren, dem Vorliegen des Liganden in seiner Hydrochinonform und der Abwesenheit von Carbonyl-Liganden lässt sich auf eine dreidimensionale Netzwerkstruktur schließen, in der jedes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion oktaedrisch durch drei *para*-Hydrochinon-Liganden koordiniert wird. Die nur sehr kurzreichweitigen antiferromagnetischen Wechselwirkungen deuten auf eine fehlerhafte, stark gestörte Festkörperstruktur hin.

Bislang konnten noch keine Proben hinreichender Kristallinität erhalten werden, um diesen Strukturvorschlag mit kristallographischen Methoden zu belegen.

## 1.7 Redoxreaktionen zwischen Cu<sup>II</sup>-Ionen und *para*-Hydrochinon-Liganden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die mononukleare Koordinationsverbindung (**89**) aus (**52**) und Cu<sup>II</sup>-Ionen herzustellen (Abbildung 56).

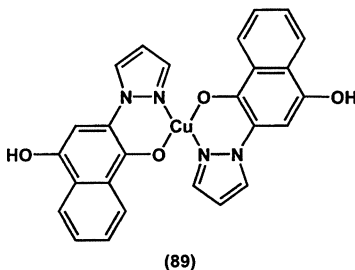
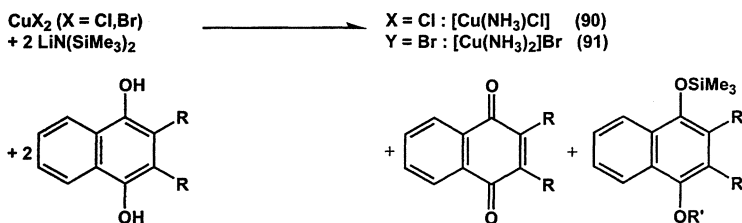


Abbildung 56: Mononukleare Zielverbindung (**89**).

Als Quelle der Cu<sup>II</sup>-Ionen wurde der Amidkomplex [Cu{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] gewählt, um eine gute Löslichkeit in THF zu gewährleisten und eine Base für die Deprotonierung des Hydrochinon-Liganden bereitzustellen. Literaturangaben zufolge ist [Cu{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] bei Raumtemperatur zwar nicht stabil,<sup>[86]</sup> es gibt jedoch Hinweise darauf, dass frisch präparierte Lösungen der Verbindung bei tiefen Temperaturen ausreichend lange beständig sind, um eine *in situ* Umsetzung mit (**52**) zu ermöglichen.

Anstelle des Zielkomplexes (**89**) wurden aus den Reaktionsansätzen in Abhängigkeit vom eingesetzten Cu<sup>II</sup>-Salz jedoch die Verbindungen [Cu(NH<sub>3</sub>)Cl] (**90**) bzw. [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Br (**91**) sowie 1,4-Naphthochinon und silyliertes 1,4-Dihydroxynaphthalin isoliert (Schema 29).<sup>[104]</sup>



Schema 29: Synthese von (90) und (91). R = H, Pyrazolyl; R' = H, SiMe<sub>3</sub>.

Wird 2,3-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxynaphthalin anstelle von (52) eingesetzt, findet eine analoge Redoxreaktion unter Bildung von (90) bzw. (91) sowie 2,3-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-naphthochinon statt. Dieses Ergebnis ist zudem mit der Stammverbindung 1,4-Dihydroxynaphthalin, nicht jedoch mit *para*-Hydrochinon, reproduzierbar und belegt, dass sich selbst geringfügige Modifikationen des Liganden stark auf das Reaktionsgeschehen auswirken können. Zwei kürzlich erschienene Arbeiten zeigen jedoch, dass prinzipiell auch zwischen *para*-Hydrochinon und Cu<sup>II</sup>-Ionen Redoxreaktionen auftreten können. So führt die Umsetzung mit [Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O] zur Bildung des Cu<sup>I</sup>-Komplexes (92), der *para*-Benzochinon als  $\pi$ -gebundenen Liganden enthält (Abbildung 57).<sup>[102]</sup>

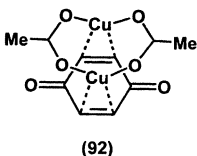


Abbildung 57: Cu<sup>I</sup>- $\pi$ -Komplex (92).

Komplex (92) bildet im Festkörper diskrete Dimere mit kurzen intramolekularen Cu<sup>I</sup>-Cu<sup>I</sup>-Abständen von 2.730(3) Å aus. Durch Variation der Reaktionsbedingungen waren ausgehend vom dinuklearen Baustein (92) auch supramolekulare Festkörperstrukturen darstellbar.<sup>[103]</sup>

### 1.7.1 Festkörperstrukturen von (90) und (91)

(90) und (91) besitzen Festkörperstrukturen, in denen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen zu dreidimensionalen Gittern bzw. linearen Ketten mit kurzen Cu–Cu-Abständen angeordnet sind.<sup>[104]</sup>

(90) kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $I2_13$  (Abbildung 58).

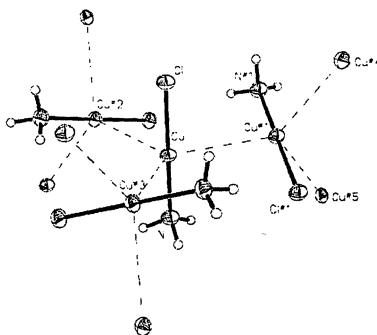


Abbildung 58: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (90) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Atom-Atom Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Cu–N = 1.894(3), Cu–Cl = 2.105(1), Cu $\cdots$ Cu#1 = 2.979(1); N–Cu–Cl = 180.0.

Alle linearen  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  Komplexe sind in einer propellerartigen Anordnung von drei weiteren  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  Molekülen umgeben, wobei deren Chlorid-Liganden in die Richtung des zentralen  $\text{NH}_3$ -Liganden weisen. Für jedes  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ion ergibt sich somit eine trigonalbipyramidale Koordinationssphäre mit jeweils einem axialen  $\text{NH}_3$ - bzw. Chlorid-Liganden und drei äquatorial angeordneten Kupfer-Nachbarn (Cu $\cdots$ Cu = 2.979(1) Å).

Komplex (91) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Abbildung 59).<sup>[123]</sup>

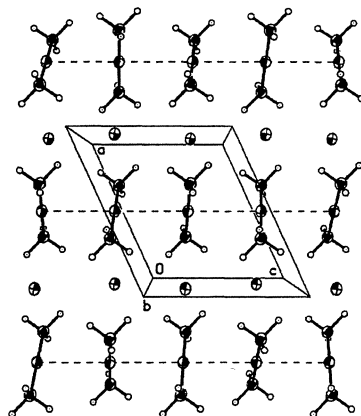


Abbildung 59: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (91) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Atom-Atom Abstände [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel[°]: Cu–N = 1.898(3), Cu ··· Cu#1 = 2.931(1), N–Cu–N#3 = 180.0; N–Cu ··· Cu#1 = 92.4(1), N–Cu ··· Cu#4 = 87.6(1).

In dieser Struktur wird jedes  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ion von zwei  $\text{NH}_3$ -Liganden und zwei weiteren  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen in planarer Koordination umgeben. Dies führt zur Ausbildung linearer  $(\text{Cu} \cdots \text{Cu})_{\infty}$  Ketten. Benachbarte  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  Fragmente weisen eine gestaffelte Konformation relativ zueinander auf. Trotz elektrostatischer Abstoßung werden zwischen den linearen kationischen  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  Fragmenten vergleichsweise kurze  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  Abstände von 2.931(1) Å ausgebildet.

Die Cu–N-Bindungslängen von 1.894(3) Å für (90) bzw. 1.898(3) Å für (91) stehen im Einklang zu röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen an  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  Komplexen in ammoniakalischer Lösung, bei denen Cu–N-Bindungslängen von 1.88(2) Å beobachtet wurden.<sup>[105]</sup>

In der Literatur sind lediglich drei weitere kristallographische Untersuchungen zu Komplexen der Zusammensetzung  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_n\text{X}_m]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ;  $\text{X} = \text{Ligand}$ ;  $n = 1, 2$ ;  $m = 1, 2$ ) beschrieben. Die Verbindung  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  zeigt im Festkörper Dimere zueinander orthogonaler  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kationen ( $\text{Au} \cdots \text{Au} = 3.414 \text{ Å}$ ),<sup>[106]</sup> während die Kristallgitter von

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)^{[107]}$  ( $\text{Ag} \cdots \text{Ag} = 3.134 \text{ \AA}$ ) und  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)^{[108]}$  ( $\text{Ag} \cdots \text{Ag} = 3.020 \text{ \AA}$ ) ähnlich wie (91) aus linearen Ketten von  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ -Fragmenten bestehen.

## 1.7.2 Bindungsverhältnisse in (90) und (91)

Die kurzen  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ -Abstände in den Festkörperstrukturen von (90) und (91) lassen die Vermutung zu, dass im Festkörper bindende Wechselwirkungen zwischen den benachbarten  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren vorliegen könnten. Solche  $d^{10}\text{-}d^{10}$ -Wechselwirkungen sind für  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Verbindungen wohl bekannt. Die Stärke dieser „aurophilen“ Wechselwirkungen kann bis zu 11 kcal/mol betragen.<sup>[109]</sup>

In der überwiegenden Mehrzahl der bislang publizierten Kristallstrukturen mit kurzen  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ -Kontakten sind die  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen entweder über organische Liganden verbrückt (beispielsweise in  $\text{Tris}[1,5\text{-ditolylpentaazadienidkupfer(I)}]^{[110]}$ ), oder Bestandteil gegensätzlich geladener Komplexfragmente {beispielsweise in  $[\text{CuL}_2]^+[\text{CuCl}_2]^-$  ( $\text{L} = 1,1'\text{-Bis}(2\text{-pyridyl})\text{octamethylferrocen}$ )}.<sup>[111]</sup> In diesen Fällen könnten die kurzen  $\text{Cu-Cu}$ -Abstände durch das starre Ligandengerüst erzwungen sein oder ihre Ursache in attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen haben.<sup>[112]</sup>

Erst kürzlich wurden Beispiele beschrieben, in denen kurze  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ -Abstände bei ungeladenen trinuklearen Komplexen<sup>[113]</sup> bzw. sogar zwischen anionischen Cuprat-Einheiten<sup>[114, 115]</sup> auftreten.

Die Verbindung (91) ist vor diesem Hintergrund besonders bemerkenswert, da sie aus polymeren Aggregaten besteht und diese sogar entgegen einer *repulsiven* Coulomb-Wechselwirkung ausgebildet werden.

Aktuellen theoretischen Arbeiten von *Schwerdtfeger* zufolge können bindende  $d^{10}\text{-}d^{10}$ -Wechselwirkungen in der Tat auch zwischen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren auftreten. Die Stärke dieser „cuprophilen“ Wechselwirkungen beträgt jedoch maximal 4 kcal/mol.<sup>[116]</sup> *Alvarez et al.* untersuchten kürzlich in einer theoretischen *ab initio* MP2 (triple- $\zeta$  Basissatz + Polarisationsfunktionen) Studie die dinukleare Modell-Verbindung  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  (93).<sup>[117]</sup> In guter Näherung kann (93) als Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (90) angesehen werden.

Die ekliptische Struktur (93e) stellt ein Minimum auf der Potentialhyperfläche dar ( $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3.174 \text{ \AA}$ , Bindungs-Energie =  $-22 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) (Abbildung 60).<sup>[117]</sup>

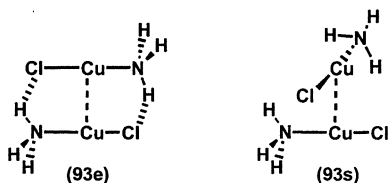


Abbildung 60: Berechnete Strukturen von (93) in der ekliptischen (93e) und gestaffelten (93s) Konformation.

Werden die beiden  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  Moleküle so gegeneinander verdreht, dass eine gestaffelte Konformation resultiert (93s, Torsionswinkel  $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cu}-\text{Cl} = 90^\circ$ ), lässt sich eine Stabilisierung des Dimers durch Ligand  $\cdots$  Ligand Wasserstoffbrückenbindungen ausschließen (Abbildung 60). Dennoch verbleibt eine attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten, die einer maximale Bindungsenergie von  $-3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei einem  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  Abstand von  $3.004 \text{ \AA}$  entspricht. Eine topologische Analyse<sup>[118]</sup> der berechneten Elektronendichte von (93) zeigt einen bindungskritischen Punkt zwischen den  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren mit einer Elektronendichte von  $0.017$  Elektronen (93e) bzw.  $0.028$  Elektronen (93s).

In der Festkörperstruktur von (90) nehmen benachbarte Moleküle eine gestaffelte Konformation zueinander ein [Torsionswinkel  $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cu}\#1-\text{Cl}\#1 = 109.4(1)^\circ$ ,  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 2.979(1) \text{ \AA}$ ]. Da diese experimentellen Werte in guter Näherung den berechneten Zahlenwerten für das energetisch bevorzugte Modell-Dimer (93s) entsprechen ( $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cu}\#1-\text{Cl}\#1 = 90^\circ$ ,  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3.004 \text{ \AA}$ ), sollte sich das entwickelte Bindungsmodell auf (90) übertragen lassen, so dass auch hier attraktive  $d^{10}-d^{10}$  Wechselwirkungen ebenfalls nicht auszuschließen sind.

Da sich die Untersuchungen von Alvarez et al.<sup>[117]</sup> auf dinukleare Modellsysteme beschränkten, wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Björn Winkler, Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt, Grundzustand-Energieoptimierungen an (90) und (91) mittels Festkörper-DFT-GGA Berechnungen durchgeführt.<sup>[119]</sup>

Die berechneten Geometrien stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Strukturen überein (Tabelle 6).

	(90), experimentell	(90), theoretisch	(91), experimentell	(91), theoretisch
$a$ [Å]	8.4135(8)	8.5690	6.602(1)	7.070
$b$ [Å]			12.879(2)	13.010
$c$ [Å]			5.861(1)	5.674
$\beta$ [°]			114.91(2)	112.05
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	595.57(10)	629.20	451.98(2)	483.7
Cu-Cu [Å]	2.979(1)	3.0324	2.932(1)	2.837
Cu-N [Å]	1.894(3)	1.8924	1.898(3)	1.905
N-H [Å]	0.89(4)	1.0328	0.8 – 1.0	1.041
Cu-Cl [Å]	2.105(1)	2.1014		

Tabelle 6: Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten Strukturparameter von (90) und (91).

Eine semi-quantitative Methode zum Studium von Cu-Cu-Wechselwirkungen ist die Analyse der Bindungspopulationen (bond population analyses), in welcher die dreidimensionalen Elektronendichten auf einen minimalen Basissatz projiziert werden. Für (91) wird mit dieser Methode eine signifikante Anhäufung negativer Ladung von 0.37 Elektronen zwischen den Cu<sup>I</sup>-Ionen gefunden (siehe auch Abbildung der Differenzladungsdichte in <sup>[119]</sup>). Im Vergleich dazu beträgt beispielsweise der Wert für eine N-H Bindung 0.75 Elektronen.

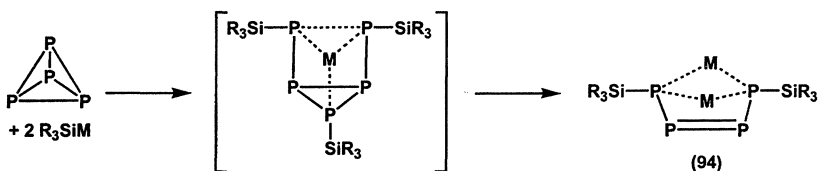
Für (90) erhält man hingegen lediglich eine Bindungspopulation von 0.01 Elektronen. Wird in diesen Rechnungen ein Druck von 5 GPa simuliert, verringert sich der Cu-Cu Abstand auf 2.825 Å. Dennoch steigt die Bindungspopulation nur unwesentlich auf einen Wert von 0.06 Elektronen an. Dieser Befund zeigt, dass die Ladungsdichte-Anhäufung zwischen benachbarten Cu<sup>I</sup>-Zentren in (91) nicht ausschließlich durch den kurzen Cu-Cu-Abstand bedingt ist, sondern auch von weiteren Faktoren abhängt.



## 1.8 Synthese von $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4\text{I}_2$

Nachdem im Rahmen dieser Arbeit die Herstellung verschiedener Silylamid-Komplexe von Übergangsmetallen erfolgte, wurde das Koordinationsverhalten von Silylphosphiden gegenüber  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Ionen untersucht.

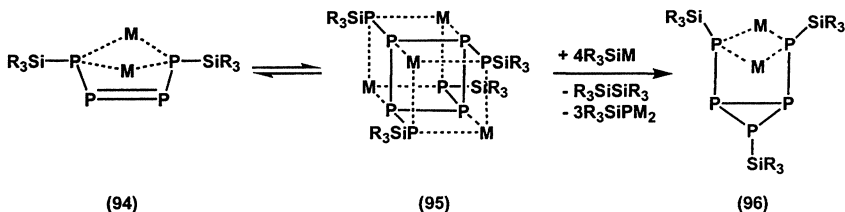
Silylierte Tetraphosphen-Derivate  $\text{M}_2(\text{R}_3\text{Si})_2\text{P}_4$  (**94**) sind durch den nucleophilen Abbau von  $\text{P}_4$  mit Alkalimetall-Silaniden  $\text{R}_3\text{SiM}$  zugänglich (Schema 30).<sup>[120]</sup>



Schema 30: Nucleophiler Abbau von  $\text{P}_4$  mit  $\text{R}_3\text{SiM}$ .  $\text{R}_3\text{Si} = ^t\text{Bu}_3\text{Si}$ ;  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ .  $\text{R}_3\text{Si} = ^t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ ;  $\text{M} = \text{Na}$ .

Bisher gelang es nicht, Alkalimetall-Tetraphospendiide vom Typ (**94**) zu kristallisieren und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.

Alkalimetall-Tetraphospendiide sind nur in polaren Lösungsmitteln wie THF beständig und bilden in unpolaren Lösungsmitteln Oktaphosphide (**95**), welche sich als Dimerisierungsprodukte von  $\text{M}_2(\text{R}_3\text{Si})_2\text{P}_4$  auffassen lassen.<sup>[120]</sup> Diese können mit Alkalimetall-Silaniden in Pentaphosphide  $\text{M}_2(\text{R}_3\text{Si})_3\text{P}_5$  (**96**) überführt werden (Schema 31).

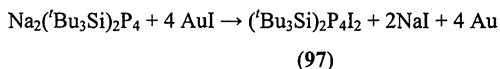


Schema 31: Umlagerung von (**94**) zu (**95**) und anschließende Bildung von  $\text{M}_2(\text{R}_3\text{Si})_3\text{P}_5$  (**96**).

$\text{R}_3\text{Si} = ^t\text{Bu}_3\text{Si}$ ;  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ .  $\text{R}_3\text{Si} = ^t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ ;  $\text{M} = \text{Na}$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, das  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Derivat von  $\text{Na}_2(\text{'Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4$  darzustellen und vom Produkt eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

Entgegen der Erwartung reagieren  $\text{Na}_2(\text{'Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4$  und  $\text{AuI}$  aber nicht im Sinne einer Metathesereaktion unter Bildung des  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Tetraphospendiids, sondern es kommt zu einer Redoxreaktion unter Bildung des neuen supersilylierten Cyclotetraphosphans  $(\text{'Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4\text{I}_2$  (**97**).<sup>[121]</sup>



Verbindung (**97**) wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektroskopie charakterisiert.

(**97**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Abbildung 61).<sup>[121]</sup>

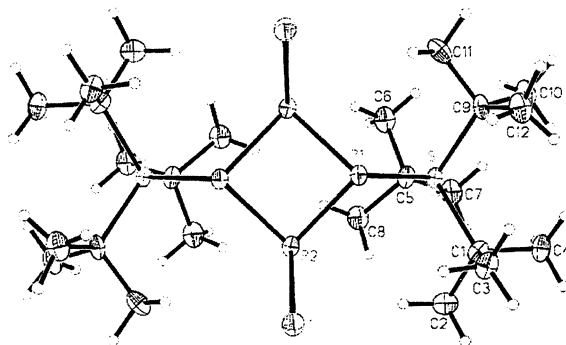


Abbildung 61: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von (**97**) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°]:

$$\begin{aligned} \text{I-P}(2) &= 2.513(1), \text{P}(1)\text{--P}(2) = 2.214(3), \text{P}(1)\text{--Si} = 2.317(2), \\ \text{P}(2)\#1\text{--P}(1)\text{--P}(2)\text{--P}(1)\#1 &= -29.1(1). \end{aligned}$$

Im Tetraphosphan-Ring treten Torsionswinkel von  $+29.1$  und  $-29.1^\circ$  auf. Der P–P-Abstand von 2.214(3) Å befindet sich im Einklang mit P–P-Bindungslängen in bekannten Tetraphosphanen. Die  $\text{'Bu}_3\text{Si}$ - und I-Substituenten befinden in pseudo-äquatorialen Positionen.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von (97) in d(8)-THF weist zwei Signale mit dem Aufspaltungsmuster von  $\text{AX}_2$ -Spinsystemen auf:

1.  $\delta$  149.0 ppm (t,  $^1J_{\text{P}_2\text{P}_1} = 226.7$  Hz, P2)
2.  $\delta$  -34.9 ppm (t,  $^1J_{\text{P}_1\text{P}_2} = 226.7$  Hz, P1)

In der Reaktionslösung konnte zudem  $^t\text{Bu}_3\text{SiI}$  und das Pentaphosphan ( $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ ) $_2\text{P}_5\text{I}$  (98) mittels  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.<sup>[121]</sup>

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von ( $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ ) $_2\text{P}_5\text{I}$  zeigt 5 Signale. Die Signale liegen im Bereich der chemischen Verschiebungen des bekannten Pentaphosphans ( $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ ) $_3\text{P}_5$  (99) (Abbildung 62).<sup>[122]</sup>

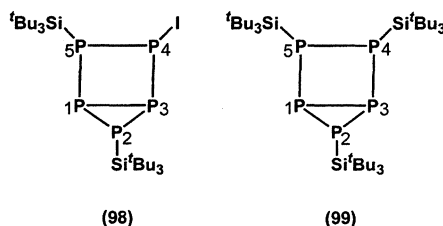


Abbildung 62: Pentaphosphane (98) und (99).

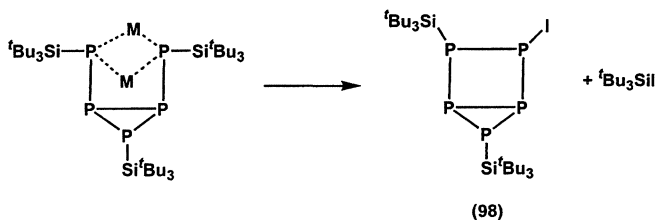
In Tabelle 7 werden die chemischen Verschiebungen der Pentaphosphane (98) und (99) zusammengefasst:

	(98)	(99)
$\delta$ (P1)	-132.6	-135.9
$\delta$ (P2)	-183.0	-211.1
$\delta$ (P3)	-118.7	-121.8
$\delta$ (P4)	-21.8	-130.6
$\delta$ (P5)	-71.1	-77.9

Tabelle 7: Chemischen Verschiebungen (in [ppm]) der Pentaphosphane (98) und (99)

P(4) in (98) erfährt durch die Einführung eines elektronenziehenden I-Restes eine starke Tieffeldverschiebung um etwa 109 ppm im Vergleich zu P(4) in (99).

Die Bildung von (98) ist auf die Oxidation von  $\text{Na}_2(\text{tBu}_3\text{Si})_3\text{P}_5$  zurückzuführen, welches als Abbauprodukt von  $\text{Na}_2(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{P}_4$  in der Reaktionslösung vorlag (Schema 32).



Schema 32: Oxidation von  $\text{M}_2(\text{tBu}_3\text{Si})_3\text{P}_5$ .

## 1.9 Literaturverzeichnis

- [1] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, London, **1998**.
- [2] N. Spaldin, *Magnetic Materials: fundamentals and device applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [3] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc., New York, **1993**.
- [4] J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials: Models and Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [5] J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials II: Molecule-Based Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [6] J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials III: Nanosized Magnetic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [7] J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials IV*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [8] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201-220.
- [9] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399-432.
- [10] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Chem. Commun.* **1998**, 1319-1325.
- [11] J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4392-4408.
- [12] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, **1999**.
- [13] G. A. Candela, L. J. Swartzendruber, J. S. Miller, M. J. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2755-2756.
- [14] J. S. Miller, J. H. Zhang, W. M. Reiff, D. A. Dixon, L. D. Preston, A. H. Reis Jr., E. Gebert, M. Extine, J. Troup, A. J. Epstein, M. D. Ward, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 4344-4360.
- [15] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, 252, 1415-1417.
- [16] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, in *Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 45* (Ed.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., New York, **1997**, pp. 283-391.
- [17] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1023-1047.
- [18] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701-703.

- [19] O. Kahn, *Nature* **1995**, 378, 667-668.
- [20] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704-705.
- [21] M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272, 698-699.
- [22] N. D. Mermin, H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 1133-1136.
- [23] R. Georges, J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, M. Drillon, in *Magnetism: Molecules to Materials: Models and Experiments* (Ed.: M. D. Joel S. Miller), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, pp. 1-47.
- [24] J. W. Bray, H. R. Hart, Jr., L. V. Interrante, I. S. Jacobs, J. S. Kasper, G. D. Watkins, S. H. Wee, J. C. Bonner, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 744-747.
- [25] J. L. Musfeldt, in *Magnetism: Molecules to Materials: Models and Experiments* (Ed.: M. D. Joel S. Miller), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, pp. 95-130.
- [26] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 1153-1156.
- [27] J.-P. Renard, L.-P. Regnault, M. Verdaguer, in *Magnetism: Molecules to Materials: Models and Experiments* (Ed.: M. D. Joel S. Miller), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, pp. 49-94.
- [28] W. Gauß, H. Heitzer, S. Petersen, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 764, 131-144.
- [29] P. Cornago, C. Escolástico, M. D. Santa María, R. M. Claramunt, D. Carmona, M. Esteban, L. A. Oro, C. Foces-Foces, A. L. Llamas-Saiz, J. Elguero, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 467, 293-301.
- [30] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [31] J. P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2541-2562.
- [32] C. L. Foster, X. Liu, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4563-4568.
- [33] P. Li, N. K. Solanki, H. Ehrenberg, N. Feeder, J. E. Davies, J. M. Rawson, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1559-1565.
- [34] O. J. Gelling, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2816-2822.
- [35] D. Rehder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 297-322.
- [36] C. Drouza, V. Tolis, V. Gramlich, C. Raptopoulou, A. Terzis, M. P. Sigalas, T. A. Kabanos, A. D. Keramidis, *Chem. Commun.* **2002**, 2786-2787.
- [37] S. B. Sembiring, S. B. Colbran, D. C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1543-1554.
- [38] T. E. Keyes, P. M. Jayaweera, J. J. McGarvey, J. G. Vos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1627-1632.

- [39] T. E. Keyes, R. J. Forster, P. M. Jayaweera, C. G. Coates, J. J. McGarvey, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5925-5932.
- [40] A. Künzel, M. Sokolow, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, I. Usón, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 913-919.
- [41] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, V. Passarelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2891-2898.
- [42] F. S. McQuillan, T. E. Berridge, H. Chen, T. A. Hamor, C. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4959-4970.
- [43] M. Handa, M. Mikuriya, Y. Sato, T. Kotera, R. Nukada, D. Yoshioka, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3483-3488.
- [44] Y. S. Huang, S. Sabo-Etienne, X. D. He, B. Chaudret, K. Boubekeur, P. Batail, *Organometallics* **1992**, *11*, 3031-3035.
- [45] M. Oh, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 1-11.
- [46] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45-87.
- [47] C. G. Pierpont, C. W. Lange, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 41 (Ed.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., New York, **1994**, pp. 331-442.
- [48] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 415-433.
- [49] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3051-3056.
- [50] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 99-125.
- [51] R. M. Buchanan, S. L. Kessel, H. H. Downs, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7894-7900.
- [52] C. W. Lange, B. J. Conklin, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1276-1283.
- [53] C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5727-5728.
- [54] A. Levina, G. J. Foran, D. I. Pattison, P. A. Lay, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 468-471.
- [55] K. S. Min, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 178-186.
- [56] H. Chun, C. N. Verani, P. Chaudhuri, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4157-4166.
- [57] K. S. Min, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 1126-1132.
- [58] C. N. Verani, S. Gallert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Chem. Commun.* **1999**, 1747-1748.
- [59] P. Ghosh, A. Begum, D. Herebian, E. Bothe, K. Hildenbrand, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 581-585.

- 
- [60] S. Kitagawa, S. Kawata, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 224, 11-34.
- [61] H. Kobayashi, T. Haseda, E. Kanda, S. Kanda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1963**, 18, 349-356.
- [62] M. Verdaguer, A. Michalowicz, J. J. Girerd, N. A. Berding, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3271-3279.
- [63] F. Tinti, M. Verdaguer, O. Kahn, J. M. Savariault, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2380-2384.
- [64] P. Braunstein, O. Siri, J.-P. Taquet, M.-M. Rohmer, M. Benard, R. Welter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12246-12256.
- [65] O. Siri, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2000**, 2223-2224.
- [66] D. Zhang, G.-X. Jin, *Organometallics* **2003**, 22, 2851-2854.
- [67] P. Ballesteros, R. M. Claramunt, C. Escolastico, M. Dolores Santa Maria, J. Elguero, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1873-1876.
- [68] G. Margraf, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-University (Frankfurt), **2001**.
- [69] G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte, O. Schiemann, P. Zanello, M. Wagner, in Vorbereitung.
- [70] T. Sakurai, *Acta Cryst.* **1968**, B24, 403-412.
- [71] M. A. Slifkin, R. H. Walmsley, *Spectrochim Acta* **1970**, 26A, 1237.
- [72] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. de Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, *Organische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1980**.
- [73] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2687-2688.
- [74] G. Margraf, H.-W. Lerner, J. W. Bats, A. V. Prokofiev, W. Assmus, P. Zanello, M. Wagner, in Vorbereitung.
- [75] M. Kondo, K. Nabari, T. Horiba, Y. Irie, M. K. Kabir, R. P. Sarker, E. Shimizu, Y. Shimizu, Y. Fuwa, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, 6, 154-156.
- [76] B. Wolf, M. Lang, G. Margraf, M. Wagner, in Vorbereitung.
- [77] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and metalloid amides*, 1 ed., Ellis Horwood Limited, Chichester, **1980**.
- [78] H. Buerger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 1007-1012.
- [79] H. Buerger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1964**, 95, 1099-1102.
- [80] H. Buerger, in *8th International Conference on Coordination Chemistry*, Wien, **1964**, pp. 171-173.
- [81] H. Buerger, W. Sawodry, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 113-120.
- [82] B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4584-4588.
- [83] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2547-2551.
- [84] G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, in Vorbereitung.



- [85] G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 217-218.
- [86] A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3785-3791.
- [87] G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58B, 511-513.
- [88] M. A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 715-719.
- [89] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1969**, 14-15.
- [90] M. Andruh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49B, 31-35.
- [91] A. Haaland, K. Hedberg, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1972-1975.
- [92] G. Margraf, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, in Vorbereitung.
- [93] E. D. Estes, W. E. Estes, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 106-109.
- [94] M. J. Scott, C. A. Goddard, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2558-2567.
- [95] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [96] S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3288-3303.
- [97] D. A. Handley, P. B. Hitchcock, T. H. Lee, G. Leigh, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 316, 59-64.
- [98] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1952**, 214, 451-465.
- [99] R. Dinnebier, H.-W. Lerner, L. Ding, K. Shankland, W. I. F. David, P. W. Stephens, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 310-314.
- [100] A. V. Prokofiev, E. Dahlmann, F. Ritter, W. Assmus, G. Margraf, M. Wagner, *Cryst. Res. Technol.* **2004**, 39, im Druck.
- [101] B. Wolf, S. Zherlitsyn, B. Lüthi, N. Harrison, U. Löw, V. Pashchenko, M. Lang, G. Margraf, H.-W. Lerner, E. Dahlmann, F. Ritter, W. Assmus, M. Wagner, *Phys. Rev.* **2004**, 69B, 092403.
- [102] S. Masaoka, G. Akiyama, S. Horike, S. Kitagawa, T. Ida, K. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1152-1153.
- [103] S. Masaoka, D. Tanaka, Y. Nakanishi, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2584-2588.

- 
- [104] G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2003**, 956-957.
- [105] G. Lamble, A. Moen, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 2211-2213.
- [106] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 319-320.
- [107] T. Yamaguchi, O. Lindquist, *Acta Chem. Scand.* **1983**, A37, 685-689.
- [108] P. Nockemann, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1636-1640.
- [109] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597-636.
- [110] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 419-420.
- [111] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammel, *Chem. Commun.* **1997**, 1723-1724.
- [112] J.-M. Poblet, M. Benard, *Chem. Commun.* **1998**, 1179-1180.
- [113] K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2942-2943.
- [114] G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1779-1781.
- [115] R. D. Köhn, G. Seifert, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 818-820.
- [116] H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5333-5342.
- [117] X.-Y. Liu, F. Mota, P. Alemany, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Chem. Commun.* **1998**, 1149-1150.
- [118] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [119] B. Winkler, G. Margraf, M. Wagner, V. Milman, *Chem. Phys. Lett.*, eingereicht.
- [120] N. Wiberg, A. Wörner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 135-140.
- [121] G. Margraf, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, in Vorbereitung.
- [122] N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53B, 1004-1014.

## **2      Zusammenfassung**

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese und vollständigen Charakterisierung eindimensionaler Spinsysteme. Zu diesem Zweck sollten starre Koordinationspolymere aus paramagnetischen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen ( $S = \frac{1}{2}$ ) und verbrückenden *para*-Hydrochinon-Liganden aufgebaut werden. Als Spinträger wurden  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen deshalb gewählt, weil sie stabile quadratisch-planare Komplexe auszubilden vermögen, wodurch die Entstehung niedrigdimensionaler Strukturen begünstigt wird. Die Attraktivität Hydrochinon-basierter Brückenliganden beruht auf deren Redoxaktivität und auf der Tatsache, dass Hydrochinonderivate meist auch in der radikalischen Semichinonform stabil sind. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, in entsprechende Koordinationspolymere durch elektrochemische Dotierung gezielt zusätzliche ungepaarte Spins zu injizieren. Zu Vergleichszwecken sollten neben polymeren Aggregaten auch mono- bzw. dinukleare Fragmente der Form Hydrochinon- $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Hydrochinon bzw.  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Hydrochinon- $\text{Cu}^{\text{II}}$  sowie deren Analoga mit anderen Übergangsmetallen dargestellt werden.

Für die Synthese dinuklearer und polynuklearer Koordinationsverbindungen haben sich im Rahmen dieser Arbeit die (Pyrazol-1-yl)-1,4-hydrochinon-Derivate (**2**) und (**2-Br**) bewährt (Abbildung 63). Entsprechende einkernige Komplexe waren hingegen nicht zugänglich, da sich selbst bei strikter Einhaltung der erforderlichen Stöchiometrie stets oligonukleare Präzipitate bildeten. Zur Darstellung der gewünschten Modellverbindungen des Typs Hydrochinon- $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Hydrochinon wurde daher auf das modifizierte Ligandensystems (**54**) (Abbildung 63) zurückgegriffen.

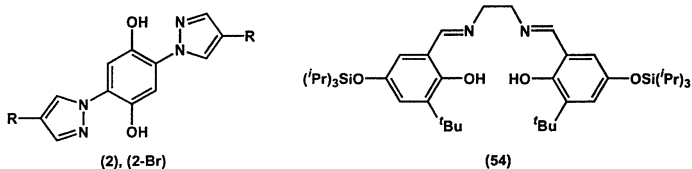


Abbildung 63: Liganden (**2**) ( $R = \text{H}$ ), (**2-Br**) ( $R = \text{Br}$ ), (**54**).

Ausgehend von (**54**) waren die mononuklearen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -,  $\text{Co}^{\text{II}}$ -,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -, und  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Komplexe (**55**)-(59) problemlos zugänglich (Abbildung 64). Die anschließende Desilylierung der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe (**55**) und (**56**) (Abbildung 64) mit  $[\text{NBu}_4]\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  führte in quantitativen Ausbeuten zu (**60**) und (**61**). Von (**55**)-(59) und (**61**) konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden. Da das *tert*-Butyl-substituierte Derivat (**60**) hingegen

stets nur als mikrokristallines Pulver anfiel, wurde über eine Templatsynthese aus 1,4-Dihydroxybenzaldehyd, Ethylendiamin und  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  auch die Stammverbindung (62) präpariert (Abbildung 64) und mittels Röntgenbeugung strukturell charakterisiert. Auf diese Weise ließ sich unter anderem verifizieren, dass (55) und (56) ebenso wie (61) und (62) im Festkörper tatsächlich als diskrete Moleküle mit (verzerrt) quadratisch-planar koordiniertem Zentralatom vorliegen.

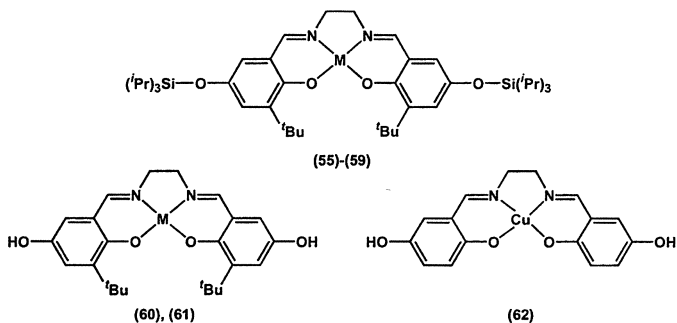


Abbildung 64: Mononukleare Komplexe (55) ( $M = \text{Cu}$ ), (56) ( $M = \text{Ni}$ ), (57) ( $M = \text{Co}$ ), (58) ( $M = \{\text{Mn-OAc}\}$ ), (59) ( $M = \{\text{V=O}\}$ ), (60) ( $M = \text{Cu}$ ), (61) ( $M = \text{Ni}$ ), (62).

Im Cyclovoltammogramm zeigen (55) und (56) jeweils zwei reversible Einelektronen-Oxidationswellen, die wahrscheinlich ligandzentrierten Prozessen entsprechen und dem Hydrochinon/Semichinon-Übergang zuzuordnen sind. Aus diesen elektrochemischen Befunden lässt sich ableiten, dass sowohl über  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen ( $d^9$ ) als auch über  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen ( $d^8$ ) hinweg eine ausgeprägte elektronische Kommunikation der Hydrochinon-Einheiten möglich ist. Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität von (55), (60) und (62) geht hervor, dass deren magnetisches Verhalten dem Curie-Gesetz folgt und charakteristisch für isolierte  $S = 1/2$  Systeme ist, in denen keinerlei magnetische Wechselwirkungen auftreten.

Die dinuklearen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe (81) bzw. (82) wurde ausgehend von  $[\text{Cu}(\text{PMDTA})(\text{Me}_2\text{CO})\text{Cl}]\text{PF}_6$  und (2) bzw. (2-Br) erhalten (Abbildung 65).

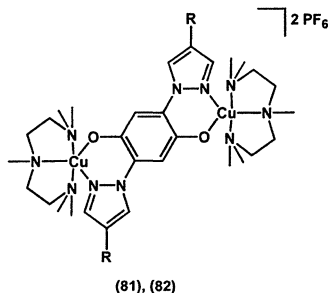


Abbildung 65: Dinukleare Komplexe (81) ( $R = H$ ), (82) ( $R = Br$ ).

In (81) sind zwei quasi-reversible Einelektronen-Reduktionsprozesse zu beobachten ( $Cu^{II}/Cu^I$ -Übergang). Beim Versuch, den zentralen Hydrochinon-Liganden zu oxidieren, zersetzt sich das Molekül. Dies ist nicht verwunderlich, da bereits die Ausgangsverbindung in Lösung nur begrenzt beständig ist und zur Dissoziation neigt. Die beiden  $Cu^{II}$ -Zentren von (81) und (82) sind antiferromagnetisch gekoppelt mit Kopplungskonstanten  $J = 30$  K (81) und  $J = 35$  K (82).

Die polymere Zielverbindung schließlich wurde aus (2) und  $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$  in Form der beiden Pseudopolymorphe (86) (zugänglich in guter Ausbeute; Strukturbestimmung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie) und (87) (bislang nur in sehr geringer Ausbeute erhalten; Einkristall-Röntgenstrukturanalyse) gewonnen (Abbildung 66). In Ultraschall-Messungen an gepressten Proben zeigt (86) bei tiefen Temperaturen und nahe der Sättigungsmagnetisierung ausgeprägte Anomalien der longitudinalen Elastizitätskonstante  $c_L$ .

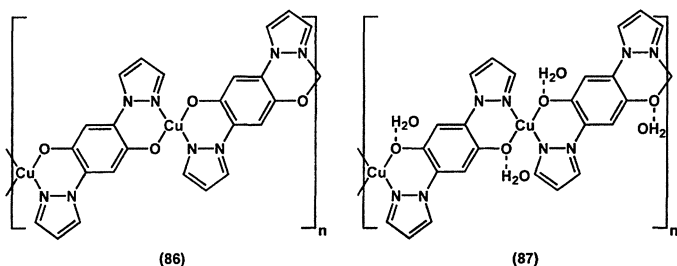


Abbildung 66: Pseudopolymorphe Koordinationspolymere (86) und (87).

Das Polymer (86) kommt dem Grenzfall einer idealen homogenen antiferromagnetischen  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg Spinkette näher als die meisten anderen bislang bekannten Systeme, da es sich auch bei tiefsten Temperaturen strikt eindimensional verhält. Darüber hinaus liegt die Kopplungskonstante  $J$  von 21.5 K in einer für weitergehende Untersuchungen besonders günstigen Größenordnung. Auch sollte es möglich sein, über gezielte Veränderungen der Elektronenstruktur des Stammliganden (2) die physikalischen Eigenschaften seiner Polymere gezielt zu beeinflussen. Die Tatsache, dass relativ geringfügige Veränderungen der Hydrochinon-Liganden große Auswirkungen auf deren elektrochemisches Verhalten haben können, zeigte sich bei der Umsetzung von 2,3-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxynaphthalin mit  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und Amidbasen. Anstelle eines zu (86) analogen Koordinationspolymers bildeten sich in einer Redoxreaktion  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  (90) bzw.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  (91) und 2,3-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-naphthochinon.

Die Komplexe (90) und (91) besitzen ungewöhnliche Festkörperstrukturen, in denen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen zu dreidimensionalen Gittern bzw. linearen Ketten mit kurzen Cu-Cu-Abständen angeordnet sind (Abbildung 67).

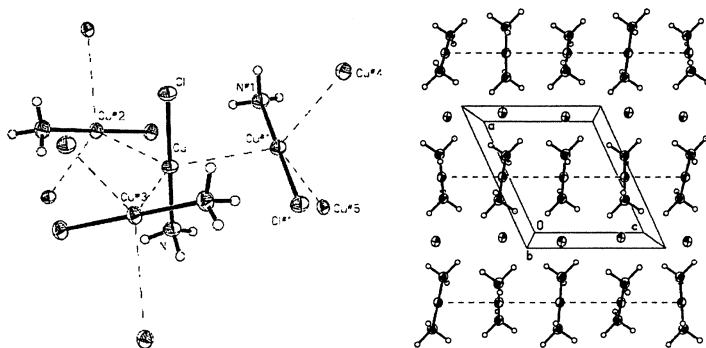


Abbildung 67: Festkörperstrukturen von (90) und (91) (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50%).

Festkörper-DFT-Rechnungen zeigen im Falle von (90) keinerlei Ladungsanhäufung zwischen benachbarten  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen (Bindungspopulation zwischen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen: 0.01 Elektronen). Im Gegensatz dazu erhält man für (91) eine signifikante Akkumulation negativer Ladung entlang der  $[\text{Cu} \cdots \text{Cu}]_n$ -Ketten (Bindungspopulation zwischen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen: 0.37 Elektronen).





## **3 Vollständige Publikationsliste**

## 3.1 Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen

1. "Tetramethylphosphonium chloride hydrate"  
G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2002**, E58, o546-o547.
2. "One- and three-dimensional infinite arrays of Cu(I) ions exhibited by  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  in the solid state"  
G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*Chem. Commun.* **2003**, 956-957. [Faksimile in Kapitel 5.1.1]
3. „Synthese und Struktur des Ammoniumsescuicarbonat Monohydrates  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ “  
G. Margraf, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 511-513. [Faksimile in Kapitel 5.1.3]
4. „Kristallstruktur des Zinkamids  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ “  
G. Margraf, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 217-218. [Faksimile in Kapitel 5.1.4]
5. "Acoustic and magnetic anomalies near the saturation field of the  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnetic Heisenberg chain studied on a Cu(II) coordination polymer"  
B. Wolf, S. Zherlitsyn, B. Lüthi, N. Harrison, U. Löw, V. Pashchenko, M. Lang,  
G. Margraf, H.-W. Lerner, E. Dahlmann, F. Ritter, W. Assmus, M. Wagner  
*Phys. Rev. B* **2004**, 69, 092403. [Faksimile in Kapitel 5.1.5]
6. "The absolute structure of tetrakis(trimethylphosphine)copper(I) dichlorocopper(I)"  
G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Wagner, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2004**, E60, m186-m187.

7. *"Crystal growth of a new pseudopolymorph modification of the polymer compound  $[\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2]_n$ "*  
A. V. Prokofiev, E. Dahlmann, F. Ritter, W. Assmus, G. Margraf, M. Wagner  
*Cryst. Res. Technol.* **2004**, 39, im Druck. [Manuskript in Kapitel 5.1.7]
8. *"Quantum mechanical study of  $\text{Cu}^I$ - $\text{Cu}^I$  interactions in cubic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}$  and monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ "*  
B. Winkler, G. Margraf, M. Wagner, V. Milman  
*Chem. Phys. Lett.*, eingereicht. [Manuskript in Kapitel 5.1.8]

### 3.2 Abstracts zu Kurzvorträgen bei wissenschaftlichen Tagungen

9. *Cuprophilicity? The solid-state structures of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$*   
M. Wagner, G. Margraf (vortragender Autor), H.-W. Lerner  
Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States,  
March 23 – 27, **2003**, INOR-890. [Faksimile in Kapitel 5.1.2]
10. *Coordination compounds of  $\text{Cu(II)}$  ions and para-hydroquinone ligands*  
G. Margraf (vortragender Autor), H.-W. Lerner, M. Wagner  
Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States,  
March 28 – April 1, **2004**, INOR-515. [Faksimile in Kapitel 5.1.6]



## **4      Lebenslauf**



Günter Margraf  
Calbacher Str. 10  
63694 Limeshain

geboren am 16. Juli 1977 in Büdingen, ledig

### **Schulischer Bildungsweg**

08.1983 – 06.1987    Grundschule Limeshain  
08.1987 – 07.1993    Limeschule Altenstadt, Förderstufe und Gymnasium  
08.1993 – 06.1996    Burggymnasium Friedberg, Abiturnote 1.1

### **Hochschulstudium**

10.1996 – 10.1998    Grundstudium im Fach Diplom-Chemie an der Johann Wolfgang  
Goethe-Universität Frankfurt/Main, Vordiplom mit Note 1.4  
10.1998 – 10.2001    Hauptstudium im Fach Diplom-Chemie an der Johann Wolfgang  
Goethe-Universität Frankfurt/Main,  
Studienabschluss als Diplom-Chemiker,  
Gesamtnote 1.0 (mit Auszeichnung)  
11.2001 – 05.2004    Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof.  
Dr. M. Wagner mit dem Ziel, eine Promotionsarbeit anzufertigen

### **Ehrenamtliches Engagement**

04.1998 – 03.2001    Mitglied des Fachschaftsrates Chemie der Johann Wolfgang Goethe-  
Universität Frankfurt/Main  
04.1998 – 03.1999    Mitglied des Fachbereichsrates Chemie der Johann Wolfgang Goethe-  
Universität Frankfurt/Main  
seit 02.2000          Mitglied des Naturschutzbeirates bei der Unteren Naturschutzbehörde  
des Wetteraukreises  
seit 03.2001          Mitwirkung an Experimental-Vorlesungen von Prof. Dr. M. Wagner  
(u.a. BAYER AG Uerdingen, DECHEMA Frankfurt, CLARIANT  
Frankfurt)

**Stipendien**

- 05.2001 – 07.2001 / STIBET-Stipendium des DAAD (Betreuung ausländischer  
09.2001 – 02.2002 Studierender)  
04.2002 – 03.2004 Doktoranden-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie

**Teilnahmen an wissenschaftlichen Tagungen**

- 05.2002 Poster-Präsentation anlässlich des „5th International Symposium on  
Functional  $\pi$ -Electron Systems“, Ulm: *Functionalized hydroquinones  
as bridging units in coordination polymer synthesis.*
- 03.2003 Vortrag anlässlich des „225th National Meeting of the American  
Chemical Society“, New Orleans: *Cuprophilicity? The solid state  
structures of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ .*
- 03.2004 Vortrag anlässlich des „227th National Meeting of the American  
Chemical Society“, Anaheim: *Coordination compounds of Cu(II) ions  
and para-hydroquinone ligands.*



# 5      **Anhang**



## **5.1      Ausgewählte Veröffentlichungen**

### **5.1.1      “One- and three-dimensional infinite arrays of Cu(I) ions exhibited by [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Br and [Cu(NH<sub>3</sub>)Cl] in the solid state”**

G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*Chem. Commun.* **2003**, 956-957.

[zusammengefasst in Kapitel 1.7]

## COMMUNICATION

chemComm  
www.rsc.org/chemcomm

# One- and three-dimensional infinite arrays of Cu(I) ions exhibited by $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ and $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ in the solid state

Günter Margraf,<sup>a</sup> Jan W. Bats,<sup>b</sup> Michael Bolte,<sup>b</sup> Hans-Wolfram Lerner<sup>a</sup> and Matthias Wagner<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt (Main), Germany. E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de; Fax: +49 69 798 29260

<sup>b</sup> Institut für Organische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt (Main), Germany

Received (in Cambridge, UK) 23rd December 2002, Accepted 14th February 2003

First published as an Advance Article on the web 11th March 2003

In the solid state,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  forms a three-dimensional network with each  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ion being surrounded by three other  $\text{Cu}^{\text{I}}$  centres in a trigonal-planar fashion  $[\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 2.979(1) \text{ \AA}]$ ; cubic space group  $I2_3$ , whereas in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  the cations establish infinite linear  $(\text{Cu}\cdots\text{Cu})_{\infty}$  chains spanning the crystal lattice  $[\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 2.931(1) \text{ \AA}]$ ; monoclinic space group  $C2/c$ .

Two-coordinate linear complexes  $[\text{AuL}_2]$  of gold(I) tend to aggregate in the solid state in such a manner that the Au–Au contacts approximate to those distances found in the bulk metal.<sup>1,2</sup> The term ‘‘aurophilicity’’ has been coined for this phenomenon, which is to be attributed to relativistic effects and hybridization of 5d and 6s orbitals on the gold centres.<sup>2</sup> The question whether similar bonding interactions exist for the lighter elements (e.g. copper) is still heavily under debate. The problem is aggravated by the fact that most of the few structurally characterized copper complexes<sup>3–7</sup> featuring short Cu–Cu contacts either possess bridging ligands (e.g. tris[1,5-dithioly]pentaazadienidocopper(I))<sup>8</sup> or are made up between monomeric units of different charge (e.g.  $[\text{CuL}_2]^+[\text{CuL}_2]^-$ )<sup>9,10</sup>. In many of these cases, aggregation may thus be merely ligand-enforced<sup>11</sup> or due to ion pairing, and it is difficult to decide whether weak d<sup>10</sup>–d<sup>10</sup> closed shell interactions do play a significant additional role. However, two examples of compounds have been published recently providing evidence for attractive Cu–Cu interactions between uncharged trimuclear complexes<sup>12</sup> and even between negatively charged cuprate molecules<sup>13</sup> in the absence of any bridging ligation. Similar conclusions can be drawn from theoretical studies on model dimers of the type  $[\text{H}_2\text{CCuX}]_2$  (X = e.g.  $\text{NH}_3$ , CO, CNLi)<sup>14</sup> and  $[\text{H}_2\text{NCuCl}]_2$ .<sup>15</sup> We present in this paper the X-ray crystal structure determinations of the textbook compounds  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  1 and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  2 as a contribution to the current discussion (Scheme 1).

Single crystals of 1 and 2 have been grown from the reaction mixtures of the appropriate copper(I) halide with two equivs. of lithium bis(trimethylsilyl)amide and 1,4-naphthohydroquinone (Scheme 1).<sup>†</sup> As byproducts, 1,4-naphthoquinone and 1,4-bis-(trimethylsiloxy)naphthalene could be isolated and identified using IR and NMR spectroscopy. It may thus be concluded that 1,4-naphthohydroquinone not only acts as a proton source, but is also involved in the reduction of the  $\text{Cu}(\text{II})$  centres. The reaction of copper(II) chloride with lithium bis(trimethylsilyl)-

amide in the absence of 1,4-naphthohydroquinone is known to give the copper(I) amide  $[\text{CuN}(\text{SiMe}_3)_2]$ .<sup>16</sup> It is thus uncertain whether 1,4-naphthohydroquinone is the only reducing agent in our case. However, we found no evidence for the formation of hydrazine derivatives or other products likely to be generated via amine radical species.

The crystals of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  1 are chiral (cubic space group  $I2_3$ ) with the three heavy atoms lying on a crystallographic three-fold axis (Fig. 1).<sup>‡</sup> The copper–nitrogen and copper–chlorine bond lengths possess values of 1.894(3) Å and 2.105(1) Å, respectively. Each copper atom is surrounded by three other  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  moieties, which leads to a trigonal-bipyramidal coordination sphere (Fig. 1). Given the high symmetry of the crystal lattice, all three Cu–Cu distances are necessarily equal  $[\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  contacts between next neighbours = 2.979(1) Å; copper metal: 2.56 Å<sup>17</sup>]. All in all, an infinite three-dimensional network of  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ions featuring comparatively short Cu–Cu contacts is established in the solid state. In each trigonal-bipyramidal fragment three  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  molecules are grouped around the central unit in a propeller-like arrangement with their chloride ligands placed on the same side of the Cu<sub>4</sub> plane as the central ammine group  $[\text{Cl}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cu}\#1 = 87.5(1)^\circ$ ;  $\text{Cl}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cu}\#1 = 109.4(1)^\circ$ ]. The three equatorial  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  units are linked via N–H–Cl hydrogen bonds  $[\text{N}\cdots\text{H} = 0.89(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{H}\cdots\text{Cl} = 2.66(4) \text{ \AA}$ ;  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl} = 167(3)^\circ$ ].

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  2 crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  (Fig. 2).<sup>‡</sup> The Cu–N bond lengths of 1.898(3) Å in the linear cation  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  are identical to those found in the corresponding monoammine complex 1  $[\text{Cu}\cdots\text{N} = 1.894(3) \text{ \AA}]$ .

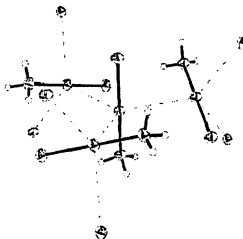
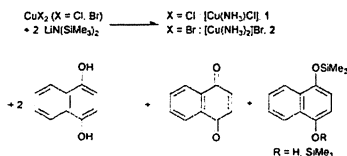


Fig. 1 Crystal structure of compound 1; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level. Selected bond lengths [Å], atom–atom distances [Å], angles [°] and torsion angles [°]: Cu–N = 1.894(3), Cu–Cl = 2.105(1), Cu–Cu#1 = 2.979(1), N–Cu–Cl = 180.0, N–Cu–Cu#1 = 92.6(1), Cl–Cu–Cu#1 = 87.5(1), Cu#1–Cu–Cu#2 = 119.8(1), N–Cu–Cu#1–N#1 = 109.4(1), Cl–Cu–Cu#1–Cu#2 = 109.4(1), N–Cu–Cu#1–Cl#1 = 70.6(1), Cu#2–Cu–Cu#1–Cu#4 = 109.4(1), Cu#3–Cu–Cu#1–Cu#4 = 61.8(1), Cu#2–Cu–Cu#1–Cu#5 = 79.4(1). Hydrogen bonds: N–H = 0.89(4), H–Cl = 2.66(4), N–H–Cl = 167(3). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: x, y, z;  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ ;  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ ;  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ .



Scheme 1 Synthesis of 1 and 2.

DOI: 10.1039/b21517f



### **5.1.2 “Cuprophilicity? The solid-state structures of [Cu(NH<sub>3</sub>)Cl] and [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Br”**

M. Wagner, G. Margraf (vortragender Autor), H.-W. Lerner

Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23-27, 2003, INOR-890.

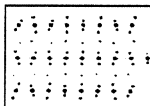
[zusammengefasst in Kapitel 1.7]

### Cuprophilicity? The solid-state structures of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$ and $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$

#### INOR 890

Matthias Wagner, Günter Margrat, and Hans-Wolfram Lerner. Department of Inorganic Chemistry, J. W. Goethe-University, Marie-Curie-Strasse 11, Frankfurt (Main), Germany

The coordination compounds  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  have been synthesized via the reaction of the appropriate copper(II) halide with lithium bis(trimethylsilyl)amide and 1,4-naphthohydroquinone. In the solid state,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  forms a three dimensional network with each  $\text{Cu}(\text{I})$  ion being surrounded by three other  $\text{Cu}(\text{I})$  centres in a trigonal-planar fashion [ $d(\text{Cu}-\text{Cu})=2.979(1) \text{ \AA}$ ; cubic space group  $\bar{a}13$ ]. In the case of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ , the cationic moieties establish infinite linear  $-\text{Cu}-\text{Cu}-\text{Cu}-$  chains spanning the crystal lattice [ $d(\text{Cu}-\text{Cu})=2.931(1) \text{ \AA}$ ; monoclinic space group  $\text{C}2/c$ ; see figure below]. Possible reaction mechanisms leading to the formation of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  will be discussed. The question, whether a bonding interaction exists between the closed-shell  $\text{Cu}(\text{I})$  centres will be addressed on the basis of solid state DFT calculations.



Coordination Chemistry

8:15 AM-12:15 PM, Thursday, March 27, 2003 Convention Center -- Room 264, Oral

Division of Inorganic Chemistry

The 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, March 23-27, 2003

### 5.1.3 „Synthese und Struktur des Ammoniums sesquicarbonat Monohydrates $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ “

G. Margraf, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner

*Z. Naturforsch.* **2003**, 58B, 511-513.

[zusammengefasst in Kapitel 1.4.1]



## Synthese und Struktur des Ammoniums Sesquicarbonat Monohydrates (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O

Synthesis and Structure of the Ammonium Sesquicarbonate Monohydrate (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O

Günter Margraf<sup>a</sup>, Hans-Wolfram Lerner<sup>a</sup>, Michael Bolte<sup>b,\*</sup> und Matthias Wagner<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main,

Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany

<sup>b</sup> Institut für Organische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main,

Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany

Sonderdruckanforderungen an Dipl. Chem. Günter Margraf, E-mail: gmargraf@web.de.

Z. Naturforsch. 58b, 511 – 513 (2003); eingegangen am 15. Januar 2003

Herrn Rudolf Dürker gewidmet

The ammonium sesquicarbonate monohydrate (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O is obtained from the reaction of hexamethyldisilazane with carbon dioxide in tetrahydrofuran in the presence of water. The structure of (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O has been determined by X-ray crystal structure analysis.

**Key words:** Hexamethyldisilazane, Carbonate, Ammonium

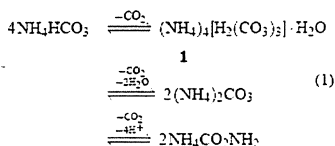
### Einleitung

Carbonate und Hydrogencarbonate sind von außerordentlicher Bedeutung in biologischen [1], geochemischen [2] und anorganisch-technischen [3] Prozessen. Obwohl eine Vielzahl dieser Verbindungen bisher strukturell charakterisiert wurde, sind Sesquicarbonat, deren Anionenstruktur formal ein Carbonat- zu Hydrogencarbonat-Verhältnis von eins zu zwei aufweisen, bisher kaum beschrieben. Unter den entsprechenden Alkalimetallsalzen sind lediglich K<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · 1.5 H<sub>2</sub>O und Rb<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O bekannt [4]. Darüber hinaus sei die Kristallstruktur von Na<sub>3</sub>[H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O erwähnt, in welcher formal ein Carbonat- zu Hydrogencarbonat-Verhältnis von eins zu eins vorliegt [5].

Das ternäre System NH<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O wurde in der Vergangenheit bereits intensiv studiert. Divers [6], Terres und Weiser [7] sowie Jäneke [8] untersuchten CO<sub>2</sub>-haltige ammoniakalische Lösungen. Dabei konnten sie folgende aus Ammoniak und Kohlensäure aufgebaute Verbindungen nachweisen: (i) Ammoniumhydrogencarbonat [NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>], (ii) Ammoniums Sesquicarbonat [(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O], (iii) Ammoniumcarbonat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O und (iv) Ammo-

niumcarbamat [NH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]. Ammoniumhydrogencarbonat stellt den bisher einzigen strukturell charakterisierten Vertreter dieser Reihe dar [9].

Zwischen den genannten Verbindungen treten in Lösung Gleichgewichte auf, die vom pH-Wert und somit von den Konzentrationen an NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> abhängig sind.



Gemäß Gl. (1) sind die Sesquicarbonat, Carbonat und Carbamat nur im alkalischen Milieu beständig. Die starken Basen Carbonat bzw. Carbamat werden durch Protonenquellen wie NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> abgebaut. Daher ist es schwierig, Ammoniumsalze von Carbonat bzw. Carbamat zu isolieren.

Im folgenden berichten wir von der Synthese, Struktur und den thermischen Eigenschaften des Ammoniums Sesquicarbonat Monohydrates (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O 1.

\* Röntgenstrukturanalyse.

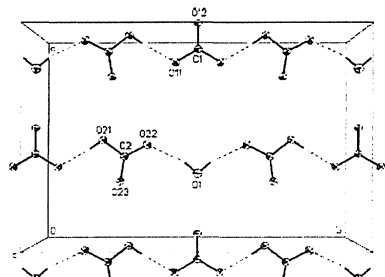
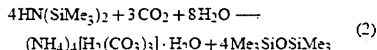


Abb. 1. Ausschnitt aus der Anionenstruktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  1 (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50 %).

### Ergebnisse

Das Ammoniumsesquicarbonat 1 bildet sich durch Einleiten von Kohlendioxid in eine Lösung von Hexamethyldisilazan in Tetrahydrofuran in Anwesenheit von Wasser.



Bei der Hydrolyse des Hexamethyldisilazans entstehen neben Hexamethyldisiloxan freie Ammonium-Ionen sowie Dihydrogen-tris(carbonat)-Anionen.

Die Verbindung besitzt im Kristall eine orthorhombische Elementarzelle (Raumgruppe  $Fmm2$ ). In der Anionenstruktur liegen coplanare Dihydrogen-tris(carbonat)-Anionen  $[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$  vor. Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Anionenstruktur von 1.

Diese dreikernigen Anionen setzen sich aus endständigen Hydrogencarbonat-Ionen zusammen, die über ein Carbonat-Ion verknüpft sind. Die kurzen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände mit  $d(\text{O}21-\text{O}11) = 2.5889(15)$  Å weisen auf starke Wasserstoffbrückenbindungen ( $\text{O}21-\text{H}21 \cdots \text{O}11$ ) zwischen Carbonat- und Hydrogencarbonat-Einheit hin (siehe Tab. 1). Ein ähnlicher Anionenaufbau zeigt sich auch in den Festkörperstrukturen von  $\text{K}_2[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Rb}_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [4]. Die Anionen werden durch Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen ( $d(\text{O}1-\text{O}22) = 2.8179(14)$  Å) zu Zickzack-Ketten verbunden. Benachbarte Ketten sind dabei gegeneinander versetzt. Daraus resultiert eine alternierende Stapelung

Tab. 1. Wasserstoffbrückenbindungen in 1.

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(DHA)° (°)	*
O1-H1...O22	0.95(4)	1.89(3)	2.8179(14)	164(3)	
N1-H1A...O22	0.85(2)	2.04(2)	2.8648(12)	164.4(15)	#1
N1-H1B...O23	0.898(17)	1.959(18)	2.8475(12)	169.9(17)	#2
N1-H1C...O11	0.873(19)	1.961(19)	2.8256(12)	170.7(18)	#2
N1-H1D...O12	0.838(18)	2.092(18)	2.9259(10)	173.2(17)	
O21-H21...O11	0.88(3)	1.71(3)	2.5889(15)	177(3)	#3

\* Symmetrietransformationen: #1  $x+1, y, z$ ; #2  $x+1/2, y, z+1/2$ ; #3  $-x+1/2, -y+1/2, z$ .

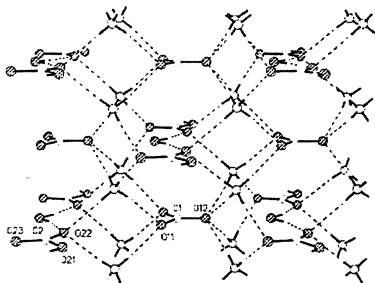


Abb. 2. Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper von 1.

von Wassermolekülen und Carbonat-Anionen orthogonal zu den Ketten. Jedes Ammonium-Ion bildet vier Wasserstoffbrückenbindungen zu vier benachbarten Anionenketten aus. Als Akzeptoren dienen sowohl die Carbonat- als auch die Hydrogencarbonat-Anionen, nicht aber die Wassermoleküle.

Zu den symmetrieäquivalenten Sauerstoffatomen O11 im Carbonat-Ion werden je zwei, zu O12 hingegen vier Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Im Hydrogencarbonat-Ion dienen O22 und O23 jeweils als zweifache Akzeptoren, während O21 keinerlei Wasserstoffbrückenbindungen zum Ammonium-Ion, sondern lediglich zum Carbonat-Ion (O11) eingeht.

Wie oben dargelegt, weist die Kristallstruktur von 1 in der Anionenteilstruktur Dihydrogen-tris(carbonat)-Einheiten auf, die über Wassermoleküle verknüpft sind. In der Anionenteilstruktur des Ammoniumhydrogencarbonats liegen hingegen unendliche, über Wasserstoffbrücken verbundene Hydrogencarbonatketten vor [9]. Thermogravimetrische Untersuchungen an 1 weisen auf eine Zersetzung unter kontinuierlicher Massenabnahme hin. Diese setzt bei 37 °C ein und ist

Tab. 2. Ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalyse von 1.

	$(\text{NH}_4)_3[\text{H}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{13}$
Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	272,23
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge $[\text{Å}]$	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Fmm2$
Zell dimensionsen	$a = 7,1916(6)$ Å $b = 15,8913(14)$ Å $c = 10,4912(12)$ Å
Volumen	$1199,0(2)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (ber.)	$1,508 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0,150 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	584
Kristallgröße	$0,53 \times 0,51 \times 0,48 \text{ mm}^3$
$\theta$ -Bereich der Datensamm- lung	4,66 bis $30,49^\circ$
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -22 \leq k \leq 19,$ $-14 \leq l \leq 14$
unabhängige Reflexe	528 $[R(\text{int}) = 0,0939]$
Absorptionskorrektur	—
Max. und min. Transmission	0,9314 und 0,9246
Verfeinerungsmethode	Voll-Matrix-Kleinst- Fehlerquadrate gegen $F^2$
Daten / Restriants / Parameter	528 / 1 / 75
Goodness-of-fit an $F^2$	1,129
R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0225, wR2 = 0,0606$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0,0224, wR2 = 0,0607$
Max. Restelektronendichte	$0,213$ und $-0,176 \text{ e Å}^{-3}$

bei  $79^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Die Zersetzung der Probe erfolgt rückstandslos zu  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ .

### Experimenteller Teil

IR-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Nicolet Magna IR 550 Spektrometer durchgeführt. Thermo-

gravimetrische Untersuchungen erfolgten an einem TEOM Series 1500 Pulse Mass Analyzer.

### Darstellung von 1

In eine Lösung von 161 mg (1 mmol) Hexamethyldisilazan in 50 ml feuchtem Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei Raumtemperatur Kohlendioxid eingeleitet. Aus dieser Lösung erhält man bei  $-25^\circ\text{C}$  farblose Kristalle von  $(\text{NH}_4)_3[\text{H}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  1 (Ausbeute 46,3 mg; 0,17 mmol; 68 %). – Zersetzungspunkt:  $37^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\nu = 3418, 2813, 2743, 2469, 2425, 2399, 1775, 1415, 1384, 1367, 1365, 1363, 1361, 1359, 1358, 1356, 1354, 1352, 817, 730 \text{ cm}^{-1}$ .

### Kristallstrukturanalyse von 1

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1 erfolgte an einem Stoe-IPDS-II-Zweikreisdiffraktometer mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung bei 173 K. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst [10] und gegen  $F^2$  verfeinert [11]. Alle Wasserstoffatome wurden in einer Differenzelektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert. Angaben zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Weitere kristallographische Daten (ohne Strukturaktoren) können beim Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter CSD-199260 angefordert werden.

### Dank

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Wir danken weiterhin Frau Dipl. Chem. Antje Berendes für die Durchführung thermogravimetrischer Untersuchungen.

- [1] S. J. Dogson, R. E. Tashian, G. Gross, N. D. Carter, The Carbonic Anhydrases, Plenum Press, New York (1991).
- [2] B. Mason, C. B. Moore, Grundzüge der Geochemie, Spektrum Akademischer Verlag (1985).
- [3] K. H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch, Industrielle Anorganische Chemie, 3. Aufl., VCH, Weinheim (1999).
- [4] V. Corpus, A. Adam, Z. Anorg. Allg. Chem. 621, 1197 (1995).
- [5] C. S. Choi, A. D. Mighell, Acta Crystallogr. B38, 2874 (1982).
- [6] E. Divers, Journ. Prakt. Chem. 105, 478 (1868).
- [7] E. Terres, H. Weiser, Z. Elektrochem. 27, 177 (1921).
- [8] E. Jäneke, Z. Elektrochem. 35, 716 (1929).
- [9] F. Pertlik, Tschemaks Mineralogische und Petrochemische Mitteilungen 29, 67 (1981).
- [10] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A46, 467–473 (1990).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany (1997).

### 5.1.4 „Kristallstruktur des Zinkamids $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ “

G. Margraf, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 217-218.

[zusammengefasst in Kapitel 1.4.1]

## Kristallstruktur des Zinkamids $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

G. Margraf, H.-W. Lerner<sup>a</sup>, M. Bolte<sup>a</sup> und M. Wagner

Frankfurt, Institut für Anorganische Chemie und <sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 5. September 2003.

## Crystal Structure of the Zinc Amide $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

**Abstract.** X-ray quality crystals of  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (monoclinic,  $P2_1/c$ ) are obtained by sublimation of the zinc amide  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  at  $-30^\circ\text{C}$  in vacuo (300 torr). According to the result of the X-ray

structural analysis,  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  contains an almost linear N-Zn-N unit with two short N-Zn bonds. **Keywords:** Silylamide; Zinc; Crystal structure

Nachdem bereits 1849 Diethylzink und wenig später die erste Zink-Stickstoffverbindung durch *Frankland* [1] synthetisiert wurden, gelang es erst mehr als 100 Jahre danach, 1983, erstmals ein molekulares Zinkamid strukturell zu charakterisieren [2]. In der Folgezeit wurden Zinkamide mit den Strukturen 1–6 bekannt gemacht (Abb. 1) [3–8].

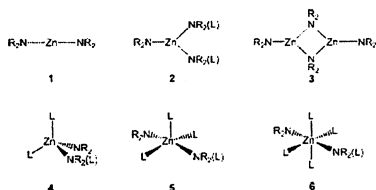


Abb. 1 Strukturen molekularer Zinkamide. L = Ligand z. B. THF, Pyridin,  $\text{R}_3\text{SiO}^-$ .

Die Bis(trimethylsilyl)amide von Lithium, Natrium und Zink stellen wichtige Ausgangssubstanzen in der metallorganischen Chemie dar und sie ermöglichen den Zugang zu einer Vielzahl von Verbindungen, in welchen die Metallatome eine ungewöhnliche Koordinationsgeometrie und kleine Koordinationszahlen aufweisen [9]. Im Jahre 1965 wurde die Synthese von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  erstmals von *Burger* et al. beschrieben [10]. Die Molekülstruktur von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  in der Gasphase konnte 1984 von *Haaland* et al. aufgeklärt werden [11]. Nachfolgend berichten wir über das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Zink-Bis[is(trimethylsilyl)amid]  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .

### Ergebnisse und Diskussion

Geeignete Einkristalle der Verbindung  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  wurden durch langsame Sublimation bei  $-30^\circ\text{C}$  und 300 Torr erhalten. Abbildung 2 gibt die ORTEP-Darstellung des Moleküls wieder. Das Zinkamid  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  hat im Kristall eine monokline Elementarzelle (Raumgruppe  $P2_1/c$ ).

Zentrales Strukturelement von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ist die nahezu lineare N-Zn-N-Einheit, an der die N-Atome des weiteren noch mit

je zwei Trimethylsilylgruppen verknüpft sind. Die Winkelsumme an den N-Zentren beträgt jeweils  $360^\circ$ ; demgemäß liegen je zwei Si-Atome in einer Ebene mit einem N-Atom und dem Zn-Zentrum. Die Trimethylsilylsubstituenten sind in  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  gestaffelt angeordnet, wobei die Si-N-Ebenen um  $75.3^\circ$  gegeneinander verkippt sind. Die Si-C-Bindungsängen mit im Mittel  $1.877\text{ Å}$  und die C-Si-C-Winkel mit im Mittel  $108.4^\circ$  von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  liegen innerhalb des entsprechenden Normalbereichs (Si-C-Bindungs-länge:  $1.87\text{ Å}$ ; C-Si-C-Winkel:  $108.6^\circ$ ) [12]. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  durch Röntgenbeugung und durch Elektronenbeugung stimmen sehr gut überein. Der durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte N-Zn-Abstand in  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  von  $1.833(11)\text{ Å}$  und der N-Zn-N-Bindungswinkel von  $175.2^\circ$  sind in den Bereichen der bisher bestimmten Werte von Amiden des Typus 1 (für N-Zn-Bindung:  $1.83\text{ Å}$  bzw. für N-Zn-N-Winkel:  $178.0^\circ$ ). Jedoch ist die Zn-N-Bindung in  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  die kürzeste aller bisher bestimmten Zn-N-Bindungen für Zink-bis(trimethylsilyl)amid-Einheiten.  $[\text{Zn-N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Bindungs-längen:  $1.85 - 2.00\text{ Å}$  (Mittelwert  $1.91\text{ Å}$ ) [12]. In Tabelle 2 sind Zn-N-Bindungs-längen und N-Zn-N-Winkel bisher strukturell charakterisierter Amide mit zweifach koordiniertem Zink aufgeführt. Die N-Zn Abstände in diesen Amiden sind deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von N und Zn bzw. auch kürzer als in den Amiden der Typen 2–6 [12]. Obwohl die Amide Zink-Bis[2,6-

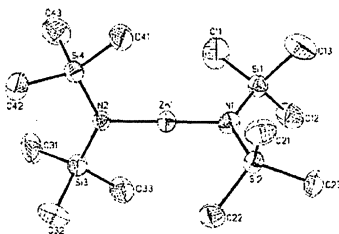


Abb. 2 Festkörperstruktur von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ . Die Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

Tabelle 1 Vergleich der Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/ $^{\circ}$  von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  bestimmt durch Röntgenbeugung und Elektronenbeugung.

	Röntgenbeugung	Elektronenbeugung
Zn – N	1.833(11)*	1.824(14)
N – Si	1.729(13)*	1.728(7)
Si – C	1.875(20)*	1.889(6)
Zn – N – Si	116.3(7)*	114.8(10)
N – Si – C	111.8(8)*	113.5(20)
Si – N – Si	128.4(6)*	130.4(20)

\* = Mittelwert

Tabelle 2 Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel von Zinkamiden des Typus 1.

	Zn – N Å	N – Zn – N $^{\circ}$	Verkipfungswinkel der Si–N–Si-Ebenen/ $^{\circ}$
$\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	1.833*	175.20	75.30
$\text{Zn}[\text{N}(\text{Ar}1)\text{SiMe}_3]_2$ ** [13]	1.817*	179.98	0.03
	1.814*	175.54	18.78
	1.813*	177.19	21.46
$\text{Zn}[\text{N}(\text{Ar}2)\text{SiMe}_3]_2$ [13]	1.821	180.00	0.00
$\text{Zn}[\text{N}(\text{Ar}3)\text{SiMe}_3]_2$ [13]	1.838*	179.59	12.37
$\text{Zn}[\text{N}(\text{tBu})_2]_2$ [5]	1.827*	179.65	78.85
$\text{Zn}[\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_3]_2$ [14]	1.817*	179.27	83.27
$\text{Zn}[\text{Pip}]_2$ [15]	1.820*	179.41	74.43
$\text{Zn}[\text{N}(\text{SiPh}_3)\text{Me}_3]_2$ [16]	1.852*	177.49	75.96
$\text{Zn}[\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_3]_2$	1.844*	171.43	61.78
$\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{tBu})_2$ [17]			

Ar1 =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_2$ -2,6; Ar2 =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Pr}_2$ -2,6; Ar3 =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Bu}$ -2,5; Pip = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl; \* = Mittelwert; \*\* = 3 unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Dimethylphenyl(trimethylsilyl)amid und Zink-Bis[2,6-Di-isopropylphenyl(trimethylsilyl)amid] [13] eine ekleptische Anordnung der Substituenten aufweisen, besitzen sie ähnlich kurze N–Zn-Bindungen wie die gestaffelt angeordneten, zweifachkoordinierten Amide des Typus 1. Offenbar besteht keine Korrelation zwischen N–Zn-Bindungslänge und Verkipfungswinkel der Si–N–Si-Ebenen. Die kurzen N–Zn-Bindungslängen der in Tabelle 2 aufgeführten Amide des Typus 1 lassen sich offensichtlich nicht auf Zn=N  $\pi$ -Wechselwirkungen, sondern auf den stark ionischen Charakter dieser Bindungen zurückführen.

## Experimentelles

Kristallisation von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ . Farblose, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsame Sublimation bei  $-30^{\circ}\text{C}$  und 300 Torr erhalten. Schmelzpunkt:  $12^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , intern. TMS):  $\delta$  = 0.30 (s). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , intern. TMS):  $\delta$  = 5.13. –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , extern. TMS):  $\delta$  = 0.05.

Kristallstruktur. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde in der Kälte ( $-25^{\circ}\text{C}$ ) präpariert, in vorgekühltes Polyfluorethol geringer Viskosität überführt und an einem Glasfaden fixiert. Für die Strukturbestimmung von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  wurde ein Stoe IPDS II Röntgendiffraktometer benutzt. Die Struktur wurde

mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. [18] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als "supplementary publication no. - CCDC 207525 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: +1223/336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

G.M. dankt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

- [1] E. Frankland, *Proc. Roy. Soc. London* 1856, 8, 502; J. S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.* 1975, 13, 1.
- [2] N. A. Bell, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Cryst.* 1983, C39, 1182.
- [3] P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 5013.
- [4] M. A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, 623, 539.
- [5] H. Schumann, J. Gottfriedsen, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, 623, 1881.
- [6] M. A. Putzer, A. Dashi-Monmertz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998, 624, 263.
- [7] C. Bucher, D. Seidel, V. Lynch, V. Kral, J. L. Sessler, *Org. Lett.* 2000, 2, 3103.
- [8] Y. Diskin-Possner, G. K. Patra, I. Goldberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 2775.
- [9] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and metalloids amides*, 1. Aufl., Ellis Horwood Limited, Chichester 1980.
- [10] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* 1965, 3, 113.
- [11] A. Haaland, K. Hedberg, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 1972.
- [12] Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.24 with two updates, April 2003; Allen, 2002). F. H. Allen, *Acta Cryst.* 2002, B58, 380; Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin 1995.
- [13] H. Schumann, J. Gottfriedsen, S. Dechert, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000, 626, 747.
- [14] W. S. Rees Jr., D. M. Green, W. Hesse, *Polyhedron* 1992, 11, 1697.
- [15] W. S. Rees Jr., O. Just, H. Schumann, R. Weimann, *Polyhedron* 1998, 17, 1001.
- [16] P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 5013.
- [17] A. J. Elias, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1992, 29, 23.
- [18] *Datenzusammenfassung*:  $T = 173(2)\text{K}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ , 7942 gesammelte Reflexe, 3801 unabhängige Reflexe,  $R1 = 0.1297$ ,  $wR2 = 0.2670$  (2113 beobachtete Reflexe mit  $[I > 2\sigma(I)]$ ). *Strukturdaten*: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 12.224(2)\text{\AA}$ ,  $b = 17.456(3)\text{\AA}$ ,  $c = 11.984(2)\text{\AA}$ ,  $\beta = 116.080(14)^{\circ}$ ,  $V = 2296.8(7)\text{\AA}^3$ .

---

**5.1.5      “Acoustic and magnetic anomalies near the saturation  
field of the  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnetic Heisenberg chain  
studied on a Cu(II) coordination polymer”**

B. Wolf, S. Zherlitsyn, B. Lüthi, N. Harrison, U. Löw, V. Pashchenko,  
M. Lang, G. Margraf, H.-W. Lerner, E. Dahlmann, F. Ritter, W. Assmus,  
M. Wagner  
*Phys. Rev.* **2004**, *69B*, 092403.

[zusammengefasst in Kapitel 1.6.1.3]

# Acoustic and magnetic anomalies near the saturation field of the $S=1/2$ antiferromagnetic Heisenberg chain studied on a Cu(II) coordination polymer

B. Wolf,<sup>1</sup> S. Zherlitsyn,<sup>1,2</sup> B. Lüthi,<sup>1</sup> N. Harrison,<sup>3</sup> U. Löw,<sup>4</sup> V. Pashchenko,<sup>2</sup> M. Lang,<sup>2</sup>

G. Margraf,<sup>2</sup> H.-W. Lerner,<sup>2</sup> E. Dahlmann,<sup>1</sup> F. Ritter,<sup>1</sup> W. Assmus,<sup>1</sup> and M. Wagner<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Physikalisches Institut, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, FOR 412, 60054 Frankfurt (AM), Germany

<sup>2</sup>Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, FOR 412, 60439 Frankfurt (AM), Germany

<sup>3</sup>Los Alamos National Laboratory, MS E536, Los Alamos, New Mexico 87545, USA

<sup>4</sup>Institut für Theoretische Physik, Universität zu Köln, 50927 Köln, Germany

<sup>5</sup>Forschungszentrum Rossendorf, D-01314 Dresden, Germany

(Received 4 September 2003; revised manuscript received 18 December 2003; published 15 March 2004)

By means of magnetic measurements as a function of temperature and magnetic field, the coordination polymer Cu(II)-2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene has been identified as a model system for a homogeneous antiferromagnetic  $S=1/2$  Heisenberg spin chain with a moderate exchange-coupling constant  $|J| = 21.5 \text{ K/k}_B$ . Measurements of the longitudinal elastic constant in pulsed fields up to 50 T, i.e., across the saturation field  $g\mu_B B_S = 2|J|$ , reveal a pronounced acoustic anomaly near  $B_S$  at  $T < |J|/k_B$ . We show that this feature is directly related to the shape of the magnetization curve and thus represents a generic property of a one-dimensional  $S=1/2$  Heisenberg antiferromagnet with finite spin-lattice interaction.

DOI: 10.1103/PhysRevB.69.092403

PACS number(s): 75.45.+j, 62.65.+k

## I. INTRODUCTION

Although low-dimensional (LD) spin systems have been investigated for many decades, they continue to be of high current interest due to their astonishingly rich physics. In LD compounds, especially in those where the spins are dimerized, the interaction between the spins and the phonons is of crucial importance for an understanding of the physical properties of real systems. Here we present a thorough magnetic and thermodynamic investigation of a new Cu(II)-coordination polymer Cu(II)-2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene (CuCCP) which has been carried out over wide ranges of temperatures and magnetic fields. According to our results, CuCCP presents—in addition to Cu(II)-pyrazine dinitrate<sup>1</sup>—another ideal model system for exploring the physical properties of the 1D isotropic  $S=1/2$  Heisenberg antiferromagnet (HAFM) in the interesting intermediate- and high-field regions. The latter span the range in the phase diagram where spin correlation effects are predominant  $T < |J|/k_B$ , the chains behave independently and the applied magnetic fields are of the order of the saturation field  $g\mu_B B_S = 2|J|$ . In this part of the phase diagram, our field-dependent measurements of the longitudinal elastic constant on CuCCP reveal a pronounced minimum near  $B_S$ . We argue that this acoustic anomaly is directly related to the shape of the magnetization curve and thus reflects a generic property of the 1D  $S=1/2$  HAFM with finite spin-lattice interaction.

## II. EXPERIMENTAL

The basic idea for using a hydroquinone-derived linker for connecting the  $\text{Cu}^{2+}$  ions is that hydroquinone and its variants, semiquinone and quinone, have two advantages. First, this class of ligands is known to mediate a magnetic exchange between  $\text{Cu}^{2+}$  ions of moderate strength, i.e., of the order of  $10 \text{ K/k}_B$ .<sup>2</sup> Secondly, the hydroquinone core of

our linker has two chelating nitrogen anchor groups, which allow the  $\text{Cu}^{2+}$  ions to adopt the preferred square-planar coordination, favorable for a 1D structure. The polymer was obtained as a microcrystalline material, formed out of a solution of 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  layered with a solution of  $\text{CuBr}_2$  in aqueous ammonia.<sup>3</sup> The crystal structure was determined by x-ray powder diffraction.<sup>3</sup> The system has triclinic symmetry with one formula unit, i.e., one  $\text{Cu}^{2+}$  ion per unit cell, see Fig. 1. It forms independent 1D polymeric chains along the  $c$  axis with an intrachain Cu-Cu distance of 8.226 Å. The  $\text{Cu}^{2+}$  ions (large spheres) are coordinated by two oxygen (small, dark gray spheres) and two nitrogen (small, light gray spheres) atoms. The individual chains are well separated and interact only through weak van der Waals bonds. Note that the distance between the  $\text{Cu}^{2+}$  ions of adjacent chains is 5.169 Å along the  $a$  direction and 7.961 Å along the  $b$  axis.<sup>3</sup>

The magnetic characterization measurements were carried

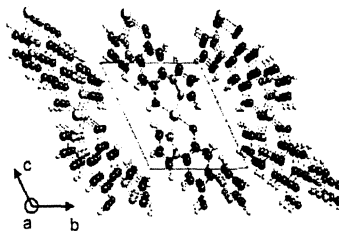


FIG. 1. Perspective view of the crystal structure of CuCCP along the  $a$  axis from Ref. 3. The primitive triclinic unit cell is indicated. The magnetic chains with the  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ ) ions (large spheres) are running along the  $c$  direction.



## BRIEF REPORTS

## PHYSICAL REVIEW B 69, 092403 (2004)

out on powdered samples as well as on a collection of tiny single crystals employing a Quantum-Design superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. Supplementary ESR experiments were performed in a wide frequency range from 55 to 320 GHz and magnetic fields  $B \leq 14$  T. The paramagnetic resonance of the powder sample has a line shape typical for a crystalline powder. A powder analysis of the low-temperature ESR data reveals two  $g$  factors  $g_1 = 2.01$  and  $g_2 = 2.14$  consistent with the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in a planar coordination sphere, see, e.g., Ref. 4. For the acoustic and high-field magnetization measurements, compressed samples containing CuCCP powder with 3% of the organic linker 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene were prepared. The compressed powder sample can be considered as an elastically isotropic medium, where the sound velocities are independent of the crystallographic direction. For this case, the elastic properties can be described by one longitudinal  $c_L$  and one transverse  $c_T$  elastic constant with polarization being parallel or perpendicular to the sound wave propagation, respectively. The pellets have a high filling factor enabling the propagation of sound waves even at frequencies as high as 140 MHz. Within the experimental uncertainties, the magnetic properties of CuCCP in the compressed form are identical to those of the pure powder. The ultrasonic experiments as a function of temperature<sup>5</sup> and pulsed magnetic fields<sup>6</sup> were conducted employing a phase-sensitive detection technique. The magnetization was measured at the NIMFL, Los Alamos, in pulsed magnetic fields up to 50 T using a wire-wound extraction magnetometer. This enabled susceptibility with and without the sample to be measured *in situ*. During the measurements, the sample and magnetometer were immersed in either liquid or gaseous  $^3\text{He}$ , depending on the desired temperature. The data have been calibrated measuring the same sample in a SQUID.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 2 we show the temperature dependence of the molar magnetic susceptibility  $\chi_{\text{mol}}$  together with the longitudinal elastic constant  $c_L$  in the temperature range from 2 to 35 K. The inset of Fig. 2 displays  $\chi_{\text{mol}}(T)$  on an expanded temperature range. At high temperatures, the system behaves as a paramagnet with a Curie-Weiss temperature dependence of  $\chi_{\text{mol}}$ . Upon cooling,  $\chi_{\text{mol}}$  exhibits a maximum around 12 K, indicative of the LD character of the magnetic system, and a steep upturn at low temperatures. As this increase can be rapidly suppressed in stronger fields, it is most likely due to a small number of paramagnetic centers. The latter may be partly a result of the microcrystalline nature of our sample causing finite size chain segments. At low temperatures these spins behave as uncompensated free  $S = 1/2$  entities.

The physical properties of an isotropic  $S = 1/2$  antiferromagnetic Heisenberg spin chain with nearest-neighbor exchange interaction  $J$  are described by the Hamiltonian

$$H = J \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}. \quad (1)$$

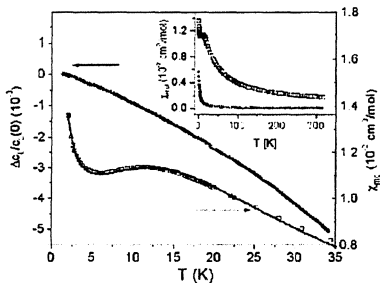


FIG. 2. Temperature dependence of the molar magnetic susceptibility  $\chi_{\text{mol}}$  (right) of CuCCP in the low-temperature region taken at  $B = 0.05$  T together with the relative change of  $c_L(T)$  (left). The solid line represents a fit to the  $\chi_{\text{mol}}$  data, see text. The inset displays  $\chi_{\text{mol}}$  ( $\square$ ) from 2 to 320 K together with the Curie contribution ( $\circ$ ) of 3% free  $S = 1/2$  spins.

which was used by Bonner and Fisher<sup>7</sup> to calculate the thermodynamic properties of 1D systems of finite size. Employing a numerical expression for the Bonner-Fisher results given by Hatfield<sup>8</sup> and adding a Curie contribution corresponding to 3% of free  $S = 1/2$  spins, provide a very good fit to the experimental data, see solid line in Fig. 2. Given that this Curie contribution is solely due to the effect of chain ends, their concentration of 3% would correspond to a mean chain length of about 70 sites. The fit is based on an averaged  $g$  value of 2.08 as determined by our ESR measurements. As a result of this procedure, we obtain an exchange coupling constant  $|J| = 21.5$  K/ $k_B$ . The temperature dependence of the longitudinal elastic constant  $c_L$  is also shown in Fig. 2. As the figure clearly demonstrates,  $c_L$  reveals a smooth temperature dependence accompanied by a substantial hardening upon cooling without any distinct anomaly. The latter would have been expected if the system orders magnetically or exhibits any other type of phase transition such as a spin Peierls transition, in the temperature range under investigation. Yet,  $c_L(T)$  is consistent with the expectation for an ideal isotropic  $S = 1/2$  antiferromagnetic Heisenberg spin chain with nearest-neighbor exchange and a not too strong magnetoelastic coupling (see below). To lend further support to this view and to study the acoustic response of such a model system near the saturation field, we have performed isothermal magnetization and ultrasonic experiments in pulsed magnetic fields up to 50 T. The main panel of Fig. 3 shows the high-field magnetization taken at a bath temperature  $T_B$  of the surrounding  $^3\text{He}$  of 1.5, 4.0, and 7.5 K. The data have been corrected for a Brillouin function corresponding to 3%  $S = 1/2$  impurities and for the diamagnetic background consisting of the core contribution and the contribution of the sample holder. The latter had been determined from an independent experiment. Due to mechanical vibrations accompanying the field pulse, the noise level grows substantially with increasing field reaching about

## BRIEF REPORTS

## PHYSICAL REVIEW B 69, 092403 (2004)

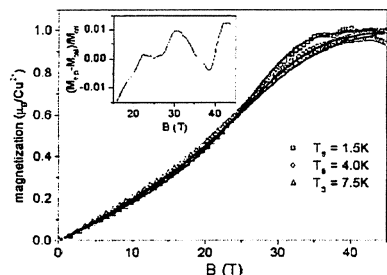


FIG. 3. Magnetization data of CuCCP at different bath temperatures  $T_B$  together with results based on numerical calculations. see text. Inset: Normalized difference between the experimental data at  $T_B = 4.0$  K and calculations for an average sample temperature  $T_{av} = 6.5$  K in the high field range.

$\pm 2\%$  of the full signal around 40 T at  $T_B = 1.5$  K. As Fig. 3 clearly demonstrates, the data reveal a saturation behavior above about 35 T. While the low-field magnetization is only weakly affected upon increasing the temperature, the high-field part becomes progressively rounded. In the main panel of Fig. 3, we compare the data with the results of a theoretical calculation for the isothermal magnetization of the antiferromagnetic  $S=1/2$  Heisenberg chain according to the work by Fabricius *et al.*<sup>9</sup> Using the same exchange-coupling constant  $|J| = 21.5$  K/ $k_B$  as derived from the susceptibility measurements, we find an excellent agreement with the experimental data.

It is important to notice, however, that during the magnetization measurement in pulsed fields, the CuCCP sample is under adiabatic conditions implying the possibility of a magnetocaloric effect  $[\partial T/\partial B]_S = -(T/C)[\partial M/\partial T]_B$ . This holds true even when the sample is immersed in liquid helium due to the extraordinarily low thermal conductivity of this material. A sizeable magnetocaloric effect can be expected when the specific heat  $C$  is small and the change of the magnetization with temperature at constant field is large. With regard to our pulse-field experiments, this is the case in the field range above 25 T (large  $[\partial M/\partial T]_B$ ) and at low temperatures (small  $C$ ). Indeed, the comparison between the experimental data and the numerical calculations reveals that a description of the data taken at  $T_B = 1.5$  K is possible only with numerical results corresponding to an average sample temperature of  $T_{av} = 4.3$  K. This means that the sample at high fields around 35 T is subject to a magnetocaloric effect of  $+2.8$  K at a bath temperature  $T_B$  of 1.5 K. We find a similar situation when we analyze the experiment performed at  $T_B = 4.0$  K. Here, good agreement is achieved using  $T_{av} = 6.5$  K. As expected, the magnetocaloric effect becomes small at higher temperatures and at  $T_B = 7.5$  K it is within the experimental uncertainty. Figure 3 demonstrates the excellent agreement between the experiment and theory over the whole field range investigated when the magnetocaloric

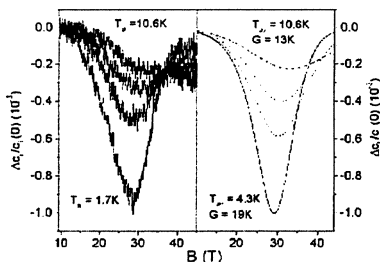


FIG. 4. Longitudinal sound velocity  $c_L(B)$  of CuCCP at  $T_B = 1.7, 4.2, 7.3$ , and  $10.6$  K measured in pulsed fields up to 45 T (left). Calculated sound velocity using the magnetization results shown in Fig. 3 according to Eq. (2), for details see text. The model curves correspond to  $T_{av} = 4.3, 6.5, 7.5$ , and  $10.8$  K with  $G$  values of 19, 17, 15, and 13 K (from bottom to top).

effect is properly taken into account. The inset of Fig. 3 shows the difference between the experimental results at  $T_B = 4.0$  K and the numerical calculation for  $T_{av} = 6.5$  K. The deviation is approximately  $\pm 1\%$  and we assume that it is mainly due to the mechanical vibrations of the experimental set up. The main result of the present investigation is given in Fig. 4 which displays the measured (left panel) magnetic field dependence of the longitudinal elastic constant  $c_L(B)$  at various bath temperatures  $T_B = 1.7, 4.2, 7.3$ , and  $10.6$  K in fields up to 45 T. The data reveal distinct elastic anomalies with broad minima centered around 30 T. This feature is most strongly pronounced at lowest temperatures and becomes substantially reduced upon increasing  $T_B$ . At the highest temperature of our experiment of 25.3 K, a distinct anomaly can no longer be discerned and  $c_L(B)$  remains almost field independent up to 50 T (not shown). The occurrence of a pronounced acoustic anomaly for temperatures  $k_B T < |J|$  and its disappearance for  $k_B T > |J|$  strongly suggests an intimate relation to the magnetic properties of the spin system. In an attempt to describe the anomalous acoustic response, we model the coupling of the sound wave to the magnetic system by introducing an exchange-striction coupling constant  $G = \partial J / \partial \epsilon_L$ . Here  $\epsilon_L$  denotes the strain induced by the longitudinal sound waves propagating through the lattice,<sup>10</sup> which modulates the distance between the magnetic  $\text{Cu}^{2+}$  ions and, by this, their exchange coupling  $J$ . This is the relevant coupling for 1D spin systems as shown for various compounds, especially for  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  where huge elastic anomalies have been found.<sup>11</sup>

In the right part of Fig. 4 we show calculated curves for  $c_L(B)$  based on a Landau free energy model for the elastic constant  $c_L = \partial^2 F / \partial \epsilon_L^2$ , with the exchange-striction coupling  $F_{\text{ex}} = G \epsilon_L [M(B) \cdot M_S]^2$ , where  $M_S$  is the saturation magnetization. This coupling is the lowest nonvanishing order in the development with strain  $\epsilon_L$  and the order parameter  $M(B) \cdot M_S$ , which does not depend on the vector character of the magnetization. For the density of magnetic ions we use

## BRIEF REPORTS

$n = 3.431 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  in accordance with the structural data. Within this Landau Ansatz a straightforward calculation reveals a change of the elastic constant as a function of magnetic field of the form

$$c_L(B) = c_{L0} - 4G^2 n^2 \left| \frac{M(B)}{M_S} \right|^2 \frac{\chi(B)}{M_S}, \quad (2)$$

where  $c_{L0}$  denotes the background elastic constant. Using the magnetization data of Fig. 3 taken at the same bath temperatures and the derivatives  $\chi = \partial M / \partial B$ , Eq. (2) allows for modeling the  $c_L(B)$  data by adopting a single free parameter  $G$ , the exchange-striction coupling constant. Everything else in Eq. (2) is determined by various other experiments. The calculations in the right panel of Fig. 4 are based on Eq. (2) with a value for  $c_{L0} = 8.48 \times 10^{11} \text{ erg/cm}^2$ . From these fits we can extract  $G$  at various temperatures. Remarkably enough, we find an increase of  $G$  from  $G = (13 \pm 1) \text{ K}$  to  $G = (19 \pm 1) \text{ K}$  upon cooling from 10.6 to 4.3 K. Note that these temperatures correspond to averaged values which account for the magnetocaloric effect in the field range from 25 to 45 T in an integral way. We emphasize that the coupling constant for the present system is much smaller compared to those found for the 2D dimerized spin system  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , where  $G$  values are of the order of 1000 K.<sup>11</sup> This directly explains the absence of a visible elastic anomaly as a func-

tion of temperature for CuCCP (see Fig. 2) as opposed to the pronounced features seen in the 2D dimerized system.<sup>11</sup>

## IV. SUMMARY

The coordination polymer  $\text{Cu}(\text{II})$ -2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene has been identified as an ideal model system for a 1D  $S = 1/2$  HAFM. Measurements of the elastic constant  $c_L$  up to 50 T reveal pronounced anomalies near the saturation field at low temperatures. Employing a Landau-free energy Ansatz with an exchange-striction constant  $G = \partial J / \partial \epsilon_L$  which represents the relevant coupling of the spins to the lattice, we show that this feature is directly related to the shape of the magnetization curve of the system and thus reflects a generic property of the AFM  $S = 1/2$  Heisenberg chain coupled to a lattice. The combination of high-field ultrasonic and magnetization measurements, therefore, provides a unique tool for determining the exchange-striction coupling constant of LD spin systems and for detecting temperature dependencies in this quantity.

## ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported in part by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG Forschergruppe 412.

<sup>1</sup>P.R. Hammar, M.B. Stone, D.H. Reich, C. Broholm, P.J. Gibson, M.M. Turnbull, C.P. Landee, and M. Oshikawa, *Phys. Rev. B* **59**, 1008 (1999).

<sup>2</sup>H. Kobayashi, T. Haseda, E. Kanda, and S. Kanda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 349 (1963).

<sup>3</sup>R. Dinnebier, H.-W. Lerner, L. Ding, K. Shankland, W.F. David, P.W. Stephens, and M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 310 (2002).

<sup>4</sup>M.F. Ottaviani, F. Montali, N.J. Turro, D.A. Tomalia, and J. Phys. Chem. **B** **101**, 158 (1997).

<sup>5</sup>B. Lüthi, G. Bruls, P. Thalmeier, B. Wolf, D. Finsterbusch, and I. Kouroudis, *J. Low Temp. Phys.* **95**, 257 (1994).

<sup>6</sup>B. Wolf, B. Lüthi, S. Schmidt, H. Schwenk, M. Sieling, S. Zherlitsyn, and I. Kouroudis, *Physica B* **294-295**, 612 (2001).

<sup>7</sup>J.C. Bonner and M.E. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).

<sup>8</sup>W.E. Hatfield, *J. Appl. Phys.* **52**, 1985 (1981).

<sup>9</sup>K. Fabricius, M. Karbach, U. Löw, and K.H. Müller, *Phys. Rev. B* **45**, 5315 (1992).

<sup>10</sup>B. Lüthi, in *Dynamical Properties of Solids*, edited by G. K. Horner and A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1980), and references therein.

<sup>11</sup>B. Wolf, S. Zherlitsyn, S. Schmidt, B. Lüthi, H. Kageyama, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4847 (2001).

### **5.1.6      “Coordination compounds of Cu(II) ions and *para*-hydroquinone ligands”**

G. Margraf (vortragender Autor), H.-W. Lerner, M. Wagner

Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States, March 28 – April 1, **2004**, INOR-515.

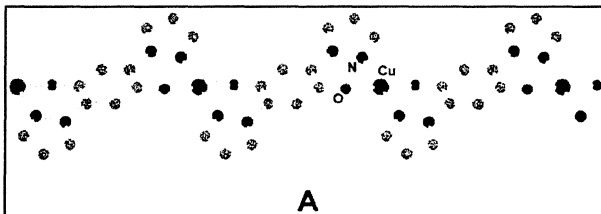
[zusammengefasst in den Kapiteln 1.3 / 1.5 / 1.6 / 1.7]

### Coordination compounds of Cu(II) ions and *para*-hydroquinone ligands

#### INOR 515

Günter Margraf, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner, Department of Inorganic Chemistry, J. W. Goethe-University, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt, Germany

Oligonuclear complexes featuring paramagnetic transition metal ions are of great importance for the development of molecule-based magnets. To bring about electronic and magnetic interactions between neighboring metal centers, bridging ligands possessing a rigid *p*-conjugated framework have shown to be well suited. Among those, quinoid linkers are particularly interesting, because they may exist in three different oxidation states, one of which is paramagnetic. It is therefore possible to influence the magnetic properties of the bulk material using electrochemical methods. We will present novel oligonuclear complexes of Cu(II) ions with *para*-hydroquinone ligands together with the corresponding coordination polymer A and discuss their structural, electronic and magnetic properties.



Coordination Chemistry

1:30 PM-5:10 PM, Tuesday, March 30, 2004 Convention Center -- 202A, Oral

Division of Inorganic Chemistry

The 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, March 28-April 1, 2004

---

**5.1.7 “Crystal growth of a new pseudopolymorph  
modification of the polymer compound  
[CuC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]<sub>n</sub>”**

A. V. Prokofiev, E. Dahlmann, F. Ritter, W. Assmus, G. Margraf, M. Wagner  
*Cryst. Res. Technol.* **2004**, 39, im Druck.

[zusammengefasst in Kapitel 1.6.1]

## Crystal growth of a new pseudopolymorph modification of the polymer compound $[\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2]_n$

A. V. Prokofiev<sup>1\*</sup>, E.Dahlmann<sup>1</sup>, F.Ritter<sup>1</sup>, W. Assmus<sup>1</sup>, G.Margraf<sup>2</sup> and M.Wagner<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Physikalisches Institut, J.W.Goethe Universität, Robert-Mayer-Str. 2-4, 60054 Frankfurt a.M.,*

*Germany*

<sup>2</sup>*Institut für Anorganische Chemie, J.W.Goethe Universität, Marie-Curie-Str. 11, 60439 Frankfurt*

*a.M., Germany*

Key words: crystal morphology, crystal structure, polymers, magnetic materials

PACS: 61.10.Nz; 81.05.Lg; 81.10.Aj; 81.10.Dn; 82.35.+t

A first attempt to grow crystals of the coordination polymer  $[\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2]_n$  with one-dimensional magnetic properties is reported. Several approaches have been proposed and tested in order to diminish the growth anisotropy and plate-like crystals of an area measuring up to  $250 \times 100 \mu\text{m}^2$  were grown. The structure and the composition of the crystals are slightly modified with respect to that of earlier synthesized powder. Instead of the water free triclinic phase a monoclinic phase, intercalated by water molecules, forms. In the new modification, the polymer chain layers are bound together by a network of hydrogen bonds which are stronger than would be the case for the normal Van der Waals interactions in the triclinic phase. The crystal morphology is plate-like instead of the earlier obtained spherulitic needles.

## 1 Introduction

The potential for technologically useful electronic, optical, electrochemical and catalytic applications of coordination polymers is a driving force for the fast development of supramolecular chemistry

---

\*Corresponding author. Fax: +49 69 798 28 520; e-mail: prokofiev@physik.uni-frankfurt.de

Permanent address: A.F.Ioffe Physical Technical Institute, St.Petersburg 194021 Russia

[1, 2, 3]. There is also a great fundamental importance of 1D, 2D and 3D framework structures. Attractive possibilities of the material design which allow for the gentle adjusting of the magnetic coupling parameters through synthetical modifications of the organic groups is of interest for the physics of magnetism, particularly, for the low dimensional magnetism.

Oligonuclear complexes featuring paramagnetic transition metal ions are of great importance for the development of molecule-based magnets. To bring about electronic and magnetic interactions between individual metal centers, bridging ligands possessing a rigid  $\pi$ -conjugated framework have shown to be well-suited. Among those, quinoid linkers are particularly attractive, because they may exist in three different oxidation states, one of which is paramagnetic, and their redox-activity is preserved after they have been attached to metal ions. Quinone, semiquinone or hydroquinone bridges can thus be established, which tend to differ in their molecular structures as well as in their metal-ligand orbital interactions. It should therefore be possible to influence the magnetic properties of the bulk material using electrochemical methods. Quinone linkers are known to mediate a magnetic exchange between Cu(II) ions of moderate strength, i.e. 10 K [4].

We have recently established the redox-active chelating ligand 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene as a bridging unit in the Cu(II) coordination polymer CuCCP. The crystal structure of CuCCP was determined from high resolution X-ray powder diffraction data and features largely independent linear chains, consisting of square planar Cu(II) ions bridged by deprotonated 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene linkers (Fig.1) [5]. According to our results, CuCCP represents an ideal model system for exploring the physical properties of an 1-D isotropic  $S = 1/2$  Heisenberg antiferromagnet with a coupling constant of  $J/k_B = 21.5$  K [6].

Powder obtained earlier had a poor crystallinity. The reason of this is a strong binding anisotropy in CuCCP crystal. The metal-ligand bond in coordination polymers is usually of the intermediate strength relative to the carbon-carbon bonds inside the organic groups and to the weak interchain interaction like



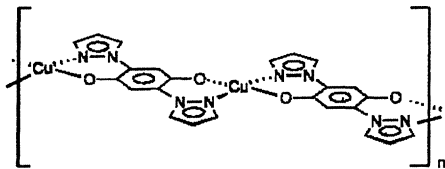


Figure 1: Structure of the copper coordination polymer chain CuCPP

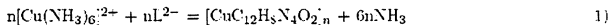
Van der Waals forces, hydrogen bonding, etc. This (together with its lability) allows for the correcting of structural defects by thermal annealing even after incorporation of the building blocks into the solid phase [2]. This is probably not the case for CuCPP. The Cu-O bond here is anomalously strong. The bond length, according to [5], is as short as 1.8(1) Å (for comparison: 1.95 Å in CuO). The crystallization of such compound with a pronounced polymer chain character requires a special approach.

The present paper is devoted to crystal growth and characterization of the title polymer compound.

## 2 Experiment

### 2.1 Preliminary analysis of growth mechanisms

The synthesis of CuCPP was realized by layering the dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) solution of the ligand with the aqueous ammonia solution of a common copper salt ( $\text{CuBr}_2$ ).



where  $\text{L}^{2-}$  = deprotonated  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  [5]. The solutions of the precursors form a two-phase system.

The polymer powder crystallizes at the interface of the two solvents.

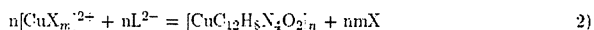
This set-up was used as a base for earlier efforts to grow single crystals. Under optimized conditions (temperature, concentration of reagents, etc.), spherulites grew, from which needles up to a length of 100  $\mu\text{m}$  could be selected.

Spherulite growth is a typical growth form for high molecular weight compounds. In general, crystal growth of polymers (both from the melt and from a solution) can be realized by ordering of the already existing chains or as a simultaneous polymerization and crystallization process. Organic macromolecules, like polyethylene which are flexible in nature may serve as an example of the former case, where the folding mechanism is the most adequate [7].

The chains of the polymer CuCPP are not flexible because they have no bonds allowing rotation. It should be considered as a rigid ribbon with a low conformational mobility. Therefore, the efforts to grow the crystals from the pre-formed polymer chains do not seem to be optimal. But the assembling of the chains from monomers (oligomers) on the surface of the growing crystal is feasible. Depending on the chain spreading rate, two regimes may be distinguished: in regime I the spreading rate is much larger than the chain stacking rate, whereas in regime II both are comparable. For bulk growth then, an approach as close as possible to regime II is needed.

The chemical bonding in the copper polymer crystal favors regime I. A strong covalent bonding takes place along the polymer chain, whereas the interchain forces are much weaker.

Considering the growth process thermodynamically, the free energy of the polymer formation reaction



is much higher in the case of  $\text{X}=\text{NH}_3$  than the energy of the coupling of the polymer chains. The latter energy is practically independent on the growth system and determined only by the structure, the former, on the contrary, can be varied over a wide region. This depends on many factors, such as the chemical state of the copper complex ion and of the ligand precursors. This is also a function of the concentration of the reagents. Carrying out the process in conditions which are close to the equilibrium of the reaction (2), the free energy of the polymerization reaction can be minimized to approach to the low value of

the energy of interchain bonding. Our task is to find a possibility to carry out the reaction (2) close to equilibrium. A system is especially sensitive on a variation of outer parameters when it is near to equilibrium. One of the easily controllable parameters (T, concentration, etc.) may be chosen as a driving force of the crystallization.

## 2.2 Crystal growth

Under conditions using the traditional synthetical method, the reaction 1j is far from equilibrium, i.e. the reaction constant is too large. One may shift the equilibrium by lowering the energy state (i.e. by stabilization) of the reagents - copper precursor complex and ligand.

### 2.2.1 Stabilization of the Cu-precursor complex

Instead of using the ammine complex  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , a more stable soluble copper complex with other ligands may be taken. We tried several ligands for this role. The system with two solvents was used for the tests. The most promising complex ligand seemed to be ethylenediamine due to the relationship to ammonia and the chelate effect. The complex  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  (en= ethylenediamine) is too stable, and no precipitation takes place. A powder was obtained with  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{en}_2]^{2+}$ . However, no increase of the crystal size was achieved. Moreover, the powder diffraction pattern differs from that of CuCPP [5] (for more about this see below).

### 2.2.2 Stabilization of the ligand

#### 1) Use of the acid-basic ligand property.

In aqueous solution the ligand ion is a Brønsted base, i.e. a reversible protonation/deprotonation process takes place depending on the pH-value of the solution. The hydroquinone derivative  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  performs best as a complex ligand in the deprotonated form. This form exists in a medium with a

sufficiently high pH-value, which is available in concentrated ammonia, for example. We found that a critical pH value of 3.5 is needed for the precipitation. The idea was to use the pH value which is easily controllable and measurable as a driving parameter for the growth. We carried out the process starting from a medium with  $\text{pH}=3$ , slowly increasing the pH by saturation of the solution by ammonia from the gas phase. The precipitate thus formed was of a poor crystallinity and was not the right phase, according to XRD. The reason for this may be as follows: the ligand is a bidentate one (bonding N- and O-atoms). In concentrated ammonia, both atoms are deprotonated whereas in acid medium both are protonated. In a medium with an intermediate pH-value, only one of them (more likely N) is deprotonated, i.e. the ligand may be monodentate. In this case, chains of quite different structures (including branched structures) may form.

### *2) Formation of ammonium salt.*

In earlier experiments, a solution of the ligand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was used. However the ligand is well soluble in aqueous ammonia. We found that the yellow ammonia solution of the ligand slightly changes its color over a period of about 24 hours under inert atmosphere (to prevent oxidation). XRD of dried powder shows formation of a new crystalline compound. The powder gives the XRD pattern of the ligand again after exposure over a period of about 2 days in vacuum. We suppose that formation of the ammonium salt takes place in the solution. The reaction is quite slow, so that this compound can not form in the two-solvent system in the traditional technique [5], because the ligand molecule from the  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution crossing the boundary interface reacts with Cu-precursor complex. The formation of ammonium compound leads to the desired stabilization of the precursor. Another advantage of the one-solvent system is that the crystallization is not restricted to an area near the 2D interface. Instead a wide space is made available for crystal growth. Moreover, the concentration profiles are smooth, because there are no sharp concentration falls at the interface, and they can be controlled by diffusion rate. In order to carry out this possibility, a thick layer of aqueous ammonium should separate the two precursors.

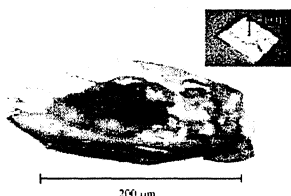


Figure 2: Crystal of the copper coordination polymer CuCPP. In inset: The most typical habit of the crystals - plates normal to [001].

This was realized in a H-like vessel with powders of a Cu salt ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) and of solid ligand lying at the bottom of the two tubes and covered by a layer of concentrated ammonia. The diffusion rate through the thin tube connecting two glass tubes limited the growth rate.

Yellow-brown plate-like crystals with an area up to  $250 \times 100 \mu\text{m}^2$  were grown during 1 month.

### 2.3 Characterization and discussion.

The color of the crystals is yellow-brown which differs from the violet color of the crystals grown earlier in the two-solvent system [5]. Also the morphology is plate-like rather than needle-like. A single crystal structure refinement on one of the grown crystals was made (details will be published elsewhere [8]). The fragment of the structure is shown in Fig.3. The study showed a slightly modified structure in comparison with the earlier phase [5]. The unit cell is monoclinic instead of triclinic. Moreover the crystals contain intercalated water in the ratio of 2 molecules per formula unit  $[\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ . However, the main feature of the former structure - polymer chains running parallel one to another - remained unchanged (here in *a*-direction).

For an understanding of the growth mechanism, it is necessary to consider briefly the bonding in the new modification. The strong covalent bonds bind atoms along the polymer chain. Taking into account

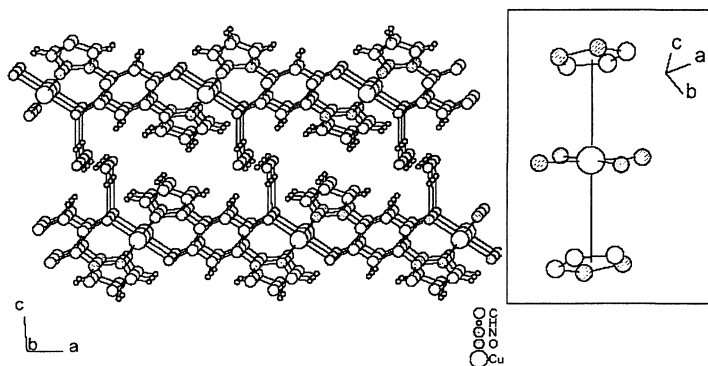


Figure 3: Fragment of the structure of  $[\text{CuC}_{12}\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ . Hydrogen bonds are shown as broken lines. In inset: coordination of copper atom. Two pyrazol rings belong to neighbor chains.

the crystal habit, we suppose that a relatively strong interaction should exist in the stacking direction along the  $b$ -axis, the latter being stronger than that in the  $c$ -direction. The binding forces, however, can not be attributed to the  $\pi$ - $\pi$  interaction. Although both pyrazolyl and phenyl rings of neighboring chains lie parallel in the stacks (along  $b$ ), the center-to-center distance (4.9 Å) and the displacement (3.9 Å) are too large for a noticeable  $\pi$ - $\pi$  interaction [9]. The pyrazolyl-phenyl interchain distance is shorter (3.6 Å), however, two rings are not parallel ( $21^\circ$ ), which also does not favor to the  $\pi$ - $\pi$  interaction. A stronger interchain interaction may be found by considering the coordination of copper atoms (inset of Fig.3). The nearest neighbors - 2 O-atoms and 2 N-atoms - form almost a plane plaquette. They are intrachain atoms. Two aromatic pyrazol rings with their molecular orbital of the  $\pi$ -type are situated exactly above and below the center of the planar  $\text{CuN}_2\text{O}_2$  plaquette, so that they complete a strongly axially elongated octahedral  $\text{Cu}^{2+}$  coordination. These two ligands belong to neighbor chains. The distance from  $\text{Cu}^{2+}$  to

the pyrazol ring plane is as large as 3.2Å, so that the bonding in *b*-direction is not covalent and much weaker than that in the chain direction (the bond distances Cu-O 1.90 and Cu-N 1.95Å). However this cation- $\pi$ -interaction holds the chains in stacks resulting in the building of chain monolayers.

It is a feature of the new modification that these monolayers are separated by layers of intercalated water molecules bound by hydrogen bonds in *b*-direction. Hydrogen bonds link the water monolayer with the polymer monolayers in *c*-direction. The hydrogen bond is an example of the strongest Van der Waals interaction of the dipole-dipole type. According to the structural data, the oxygen atoms involved in the hydrogen bond network in the crystal have a distance of 2.72-2.81Å which is very close to the length of hydrogen bonds in ice. There are no strongly polarized atoms at an appropriate distance which could hold monolayers in the old modification. Therefore, the bonding anisotropy in the monoclinic modification is lower than in the triclinic one.

We assume that the assembling of the crystal, despite its polymer structure, takes place not from polymer chains pre-formed in the solution but from monomer units - molecules of ligand and copper ions. It follows on from the crystal morphology. The most typical habit of the crystals is represented in the inset of Fig.2. Plate-like crystals are oriented in such a way that the smallest dimension, i.e. the crystal thickness is in the  $[001]$  direction. This means that the crystal has grown equally fast in *a*- and *b*-directions, the polymerization direction and the direction of the chain stacking. Probably, interlayers of water molecules also form quite fast. Although the H-bond is weak, the water molecules have high mobility and concentration. In other words, regime II is realized for the 2D growth in *ab*-plane (see section 2.1). The growth along the *c*-direction, limited by the rate of 2D nucleation on the layer of water molecules, is the slowest process. An unfavorable steric factor for the large ligand molecule may create kinetic hindrances and serve as an alternative explanation of the lower growth rate in the *c*-direction.

Another observation supports this scenario. The plate-like crystals grow only on the ligand source side, i.e. in the region with a large excess of the ligand over the copper precursor, otherwise the spherulitic

growth takes place. Only ligand molecules, not copper ions, can bind to the crystal surface by H-bonds. The former should have sufficient time to settle into the appropriate orientation and place on the surface, taking into account the steric factor. Therefore, the following faster process of the linking of the attached ligand molecules by copper ions should rarely occur, what can be achieved by low Cu concentration.

Returning to the experiment with ethylenediamine complex  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{en}_2]^{2+}$  (see 3.1), it appeared that according to XRD, the powder phase is identical to the single crystal phase. By stabilization of the copper precursor, the same effect - the diminishing of the polymer chain spreading rate - results in the formation of the same, i.e. hydrated phase.

### 3 Conclusion

A new pseudopolymorph modification, which differs by unit cell symmetry and presence of water molecules in the structure from the one that was synthesized earlier, was obtained as plate-like single crystals of an area up to  $250 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Hydrogen bonds decrease bonding anisotropy in the new modification. By carrying out the growth close to the equilibrium of the polymerization reaction, we succeeded in reducing the chain spreading rate, so that it became comparable with the rate of chain stacking. The 2D growth isotropy prevent the formation of spherulitic needles. However, in the third direction the bonding is weaker than in the other two which resulting in a plate-like morphology of the crystals.

**Acknowledgements.** This work was supported by the DFG Forschergruppe 412.

### References

- [1] S.R.Batten, R.Robson, *Angew.Chem.Int.Ed.* 37, 1460 (1998).
- [2] B.T.Holliday, C.A.Mirkin, *Angew.Chem.Int.Ed.* 40, 2022 (2001).



- [3] M.J.Zaworotko. Chem.Rev. 191, 1629 (2001).
- [4] H. Kobayashi, T. Haseda, E. Kanda, S. Kanda, J. Phys. Soc. Jpn. 18, 349 (1963).
- [5] R.Dinnebier, H.-W.Lerner, Li Ding, K.Shankland, W.I.F.David, P.W.Stephens, M.Wagner, Z.Anorg.Allg.Chem.628, 310 (2002).
- [6] B. Wolf, S. Zherlitsyn, B. Lüthi, I. Pashchenko, M. Lang, E. Dahlmann, F. Ritter, W. Assmus, G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Wagner, N. Harrison, U. Löw, Phys. Rev.B. 69 (2004) (in press).
- [7] P.J.Philips. Spherulitic Crystallisation. In: Crystal Growth.Ed. by D.T.J.Hurle, North-Holland, 1994 Vol.2b, 1167-1216
- [8] M.Wagner *et al.* Inorg.Chem. (to be published)
- [9] R.L.Jaffe, G.D.Smith, J.Chem.Phys. 105 (1996) 2780-2788

---

### 5.1.8 “Quantum mechanical study of $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ interactions in cubic $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}$ and monoclinic $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ ”

B. Winkler, G. Margraf, M. Wagner, V. Milman

*Chem. Phys. Lett.*, eingereicht

[zusammengefasst in Kapitel 1.7.2]

(Anmerkung: Bei Seite 6 des Manuskripts handelte es sich um eine Leerseite.

Sie wurde daher nicht eingefügt.)

## Quantum mechanical study of $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ interactions in cubic $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}$ and monoclinic $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$

Björn Winkler<sup>a,\*</sup>, Günter Margraf<sup>b</sup>, Matthias Wagner<sup>b</sup>,  
Victor Milman<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Institut für Mineralogie / Abt. Kristallographie, Universität Frankfurt (Main),  
Senckenberganlage 30, D-60054 Frankfurt, Germany*

<sup>b</sup>*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Frankfurt (Main),  
Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt, Germany*

<sup>c</sup>*Accelrys, 334 Cambridge Science Park, Cambridge CB4 0WN, UK*

---

### Abstract

Quantum mechanical calculations based on density functional theory and a generalized gradient approximation have been used to study the charge accumulation between neighboring  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ions in cubic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}$ , where the Cu-ions form a three dimensional network, in monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ , where the Cu ions form linear infinite chains, and in isostructural, hypothetical monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ . No charge accumulation has been found in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}$ , even when the structure was compressed so as to decrease the Cu-Cu distances to 2.83 Å, which is less than those encountered in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ . In contrast to this, there is an appreciable charge accumulation along the Cu-Cu contacts in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ . The Cu-Cu distances in hypothetical  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  are predicted to be smaller than those in the isostructural  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ , while the charge accumulation between neighboring Cu ions is slightly smaller than in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ . It is therefore concluded that weak Cu-Cu bonds are formed when the topology is favorable.

*Key words:*

*PACS:* 71.15.Nc

---

\* corresponding author

*Email address:* B.Winkler@kristall.uni-frankfurt.de (Björn Winkler).

## 1 Introduction

Answering the question whether two neighboring  $M^I$  ions ( $M = \text{Cu, Ag, Au}$ ) can associate and form chemical bonds is not only of fundamental interest but may also lead to novel materials showing interesting and useful properties. For example, in 1997 a trimeric  $\text{Au}^I$  complex showing solvoluminescent behavior in the solid state was reported [1]. A detailed analysis of the emission characteristics clearly revealed the phenomenon to be a result of the specific solid state structure of the gold trimers which aggregate into prismatic stacks with intermolecular  $\text{Au} \cdots \text{Au}$  distances of only 3.3 Å. These short  $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$  contacts are apparently of crucial importance for the occurrence of solvoluminescence. The so-called "aurophilicity" between  $\text{Au}^I$  ions, which has to be attributed to relativistic effects and hybridization of 5d and 6s orbitals on the gold atoms, is nowadays a widely accepted bonding concept [2]. In contrast, the discussion whether similar  $d^{10}\text{-}d^{10}$  interactions also play a significant role in the solid state chemistry of the lighter element copper is still controversial, partly because only few experimental results are available to-date [3–6]. Whenever oligonuclear  $\text{Cu}^I$  complexes possess bridging ligands[7] or consist of monomeric units of different charge (e.g.  $[\text{CuL}_2]^+ [\text{CuL}_2]^-$ ) [8], it is difficult to decide whether short  $\text{Cu}^I \cdots \text{Cu}^I$  contacts are due to closed shell interactions, or whether these structural features are merely ligand enforced [9] or a result of Coulomb attraction [10]. Recently, two crystal structure analyses have been published, in which uncharged low-coordinate  $\text{Cu}^I$  complexes [11] and even negatively charged cuprate molecules [12] closely approach each other in the absence of any bridging ligation. In the latter case, theoretical studies on model dimers of the type  $[\text{H}_3\text{CCuX}]_2$  ( $X = \text{e.g. NH}_3, \text{CO, CNLi}$ ) provided evidence for weak interactions between the copper ions in these aggregates [13]. Wagner et al. have published the X-ray crystal structure determinations of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$  and  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  featuring one- and three-dimensional infinite arrays of  $\text{Cu}^I$  ions [14].

According to a theoretical *ab initio* MP2 (triple- $\zeta$  + polarization basis set) study of the related dinuclear species  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]_2$ , the eclipsed structure, abbreviated as 'e', represents a minimum on the potential energy surface ( $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3.174$  Å, bonding energy = -22 kcal mol<sup>-1</sup>) [15]. When the two  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  molecules are twisted into a staggered conformation, denoted as 's' with a torsion angle  $\text{Cl-Cu} \cdots \text{Cu-Cl} = 90^\circ$ , any major contribution of ligand-ligand hydrogen bonding to the stabilization of the dimer can be ruled out. Nevertheless, theory still predicts an attractive interaction between both components. The respective bonding energy is highest (-3.2 kcal mol<sup>-1</sup>) for a  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  distance of 3.004 Å. Moreover, a topological analysis[16] of the calculated electron density of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  revealed a bond critical point between the two Cu centres of the e and s configurations with an electron density of 0.017 and 0.028, respectively. The authors conclude[15] that these

findings indicate the existence of a weakly bonding  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  interaction in **s**, which is further supported by two strong  $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$  hydrogen bonds in the eclipsed structure **c**. In the solid state, any two molecules of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_\infty$  adopt a staggered conformation with respect to each other [torsion angle  $\text{Cl-Cu} \cdots \text{Cu(1)-Cl(1)} = 109.4(1)^\circ$ ,  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 2.979(1) \text{ \AA}$ ] [14]. These numbers are close to the corresponding values calculated for the energetically most favoured geometry **s** ( $\text{Cl-Cu} \cdots \text{Cu-Cl} = 90^\circ$ ,  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3.004 \text{ \AA}$ ). It is thus reasonable to assume that the bonding model developed for  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_2$  may also be applicable for  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]_\infty$  and that  $d^{10}\text{-}d^{10}$  closed shell interactions are not to be neglected. The purpose of this paper is to go beyond the theoretical investigation of model compounds and to present modern state-of-the-art parameter-free quantum mechanical calculations for the actual crystal structures  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$  and  $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}$ . These differ in the arrangement of the Cu atoms. The crystal structure of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$  with linear, infinite  $-\text{Cu-Cu}-$ chains running parallel to **c** is shown in Figure 1. For comparison, in Figure 2 the three-dimensional network of the Cu-atoms in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}$  is illustrated.

## 2 Computational Details

The quantum mechanical calculations described here are based on density functional theory. In these calculations the PBE-version of the generalized gradient approximation, GGA, was employed. For these calculations we used academic and commercial versions of the CASTEP program, which has been described elsewhere [17–19]. In these calculations, ultrasoft pseudopotentials were used with a maximum cutoff energy of the plane waves of 330 eV. In addition to the cutoff energy, one further parameter determines the quality of the calculations, namely the density of points with which the Brillouin zone is sampled. The wave vectors for the sampling points were chosen according to the scheme proposed by Monkhorst and Pack [20]. Here, we use a sampling of reciprocal space such that distances between grid points are less than  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ . Full geometry optimization calculations were performed in which all structural parameters not constrained by the space group symmetry were relaxed. After the final self-consistency cycle, the remaining forces on the atoms were less than  $0.01 \text{ eV/\AA}$ , and the remaining stress was less than  $0.02 \text{ GPa}$ . The present calculations are restricted to the athermal limit, in which temperature effects and zero-point motions are neglected.

### 3 Results and Discussion

The results of the full geometry optimizations for monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$  and cubic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  are given in Tables 1 and 2. Nearly all of the interatomic distances agree with experimental values within the usual limits of 2%, which are generally encountered in DFT-GGA calculations. One exception is the  $a$ -lattice parameter of monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ , which is predicted to be too large by 7%, which is very unusual. The origin of this large deviation from the experimental value can be attributed to an underestimation of the comparatively weak interactions in the layers containing the  $\text{NH}_3$ -groups. While the interactions between the  $\text{NH}_3$  groups and the Cu and Br ions are very well modelled, the distances between neighboring  $\text{NH}_3$ -groups in one layer are too long by 5%. Hence, in a description of the structure as consisting of a stacking of alternating layers containing either  $\text{NH}_3$ - groups or Br and Cu-ions, the 'thickness' of the  $\text{NH}_3$ -layer is overestimated significantly. With the exception of these N-N distances in the  $\text{NH}_3$  layers all intramolecular distances and interatomic distances are well reproduced. Hence, for the present investigation, the large discrepancy in the  $a$ -lattice parameter is unimportant, as the infinite -Cu-Cu- chains which we want to study, run parallel to the  $c$ -axis, and the distances to the atoms coordinating the Cu- and Br ions are very well modelled.

A semi-quantitative method to study Cu-Cu interactions is to use a bond population analysis [21], in which the electron density is projected on a minimal basis set. For monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ , this method gives a small, but significant bond population of 0.37  $e$  at a spilling parameter of 0.5%. This spilling parameter is a measure for quality of the projection, and the low value obtained here shows that this projection was very successful. For comparison, an analysis with this method yielded populations for the N-H bonds of 0.75  $e$ . Direct evidence for the accumulation of charge along the Cu-Cu contacts in monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$  can be obtained from charge difference maps. In charge difference maps a charge density obtained by overlapping atomic densities from non-interacting atoms is compared to the self-consistent charge density. Charge accumulation in the charge density difference then implies some form of bonding. As can be seen from Fig. 3, there is a clearly visible charge accumulation, consistent with the bond population analysis.

In contrast, a similar investigation of cubic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ , in which the Cu ions form a three-dimensional network, showed no significant charge accumulation along the Cu-Cu contacts, as the bond population was  $\approx 0$   $e$ . In our model calculations, the Cu-Cu distance in cubic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  is longer than in monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ , and hence it would be conceivable that this is the origin of the large difference in the bond populations. We addressed this problem by studying the influence of compression on  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ . We compressed the

structure up to 5 GPa, which decreases the Cu-Cu distance to  $\approx 2.825$  Å, which is shorter than the Cu-Cu distance in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ . This leads to a very small increase in the bond population to 0.06  $e$ , clearly showing that there is still no significant bonding between the  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -ions in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$ . Hence, it can be ruled out that the charge accumulation between the Cu-ions in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$  is due to the short distance only.

Quantum mechanical model calculations also allow one to study compounds which have not been synthesized yet. We have replaced the Br by a Cl in the monoclinic compound, the results of the geometry optimization are given in Table 1. Intuitively, due to the smaller ionic radius of the Cl with respect to the Br, this replacement should lead to a shrinkage of the unit-cell parameters. Interestingly, this shrinkage also leads to a shortening of the Cu-Cu-interatomic distances by about 4%, while the Cu-Cu bond population decreases by a factor of two. The decrease in the bond population can be correlated to the atomic charges. In monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ , the Mulliken charges are  $\text{H} = +0.31$   $e$ ,  $\text{N} = -0.97$   $e$ ,  $\text{Cu} = 0.45$   $e$  and  $\text{Br} = -0.38$   $e$ . In the isostructural  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ , populations of N and H are unchanged within the accuracy of the method (about  $\pm 0.04$   $e$ ), while Cu has a atomic charge of 0.65  $e$ , and Cl = -0.66  $e$ . While this is a semiquantitative result only, it is consistent with a conventional crystal chemical model in which the Cl is more electronegative than Br, and hence will attract more charge from neighboring donors.

In summary, the calculations presented here give unambiguous evidence for a charge accumulation along the Cu-Cu contacts in the linear -Cu-Cu- chains of monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ , indicative of a weak, but significant, Cu-Cu interaction. We therefore extend the finding of [15] by showing the presence of  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$  interactions in the solid state. In contrast, in the three-dimensional network of Cu-atoms in  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$ , this interaction is absent, irrespective of the Cu-Cu distance, while in hypothetical monoclinic  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  it is present, but with a smaller bond population. We therefore conclude that the presence of Cu-Cu interactions cannot be deduced from geometrical considerations based on distances alone, but that instead the topology of the Cu-Cu-interactions and the bonding to neighbors have to be taken into account. This will generally require precise quantum mechanical calculations such as those presented here.

#### 4 Acknowledgments

This study was partially funded by the German Science Foundation within the framework of the 'Forschergruppe 412'. The computations have been performed on computers of the 'Center for Scientific Computing' and the 'Rechenzentrum der Universität Frankfurt'. Additional computing resources have kindly been provided by IIP.

## References

- [1] J. C. Vickery, M. M. Olmstead, A. L. Balch, Solvent-stimulated Luminescence from the Supramolecular Aggregation of a Trinuclear Gold(I) Complex that Displays Extensive Intermolecular Au<sup>I</sup>-Au<sup>I</sup> Interactions. *Angewandte Chemie International Edition* 36 (1997) 1179–1181.
- [2] P. Pyykkö, Strong closed-shell interactions in inorganic chemistry. *Chemical Reviews* 97 (1997) 597–636.
- [3] K. M. Merz Jr., R. Hoffmann, d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> interactions: multinuclear copper(I) complexes. *Inorganic Chemistry* 27 (1988) 2120–2127.
- [4] F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, Further Study of Very Close Nonbonded Cu<sup>I</sup>-Cu<sup>I</sup> Contacts. Molecular Structure of a New Compound and Density Functional Theory Calculations. *Inorganic Chemistry* 37 (1998) 4066–4069.
- [5] C. Horn, I. Dance, D. Craig, M. Scudder, G. Bowmaker, A Short but Weak Cu-Cu Interaction in [Cu<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, a Crystal Engineered (Cu<sup>1.5+</sup>)<sub>2</sub> Confacial Bitetrahedral Complex. *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 10549–10550.
- [6] C. He, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, S. J. Lippard, A Short Copper-Copper Distance in a (μ-1,2-Peroxo)dycopper(II) Complex Having a 1,8-Naphthyridine Unit as an Additional Bridge. *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001) 1484–1487.
- [7] J. Beck, J. Strähle, Complexes of 1,5-Di(p-tolyl)-1,4-pentadien-3-ide. Crystal Structures of [Cu(tolylN<sub>4</sub>NNN<sub>2</sub>tolyl)]<sub>3</sub> and [Ni(tolylN<sub>4</sub>NNN<sub>2</sub>tolyl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition* 24 (1985) 409–410.
- [8] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammeler, Cuprophilicity? A rare example of a ligand-unsupported Cu<sup>I</sup>-Cu<sup>I</sup> interaction. *Chemical Communications* (1997) 1723–1724.
- [9] S. Wingerter, H. Gornitzka, G. Bertrand, D. Stalke, The Deprotonated Iminophosphorane o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>P=NSiMe<sub>3</sub> as a Novel Chelating Ligand in Organocopper(I) and -zinc(II) Chemistry. *European Journal of Inorganic Chemistry* 1 (1999) 173–178.
- [10] J.-M. Poblet, M. Bénard, Cuprophilicity, a still elusive concept: a theoretical analysis of the ligand-unsupported Cu<sup>I</sup>-Cu<sup>I</sup> interaction in two recently reported complexes. *Chemical Communications* (1998) 1179–1180.
- [11] K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos, Ligand-Unsupported Metal-Metal (M = Cu, Ag) Interactions between Closed-Shell d<sup>10</sup> Trinuclear Systems. *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997) 2942–2943.
- [12] G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, The Crystal Structures of a Lower Order and a Higher Order Cyanocuprate: [tBuCu(CN)Li(OEt)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and [tBuCu<sub>2</sub>Li(THF)(PMDTA)<sub>2</sub>CN]. *Angewandte Chemie International Edition* 37 (1998) 1684–1686.



- [13] H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, Metallophilic Interactions in Closed-Shell Copper(I) Compounds - A Theoretical Study, *Chemistry - A European Journal* 7 (2001) 5333–5342.
- [14] G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, One- and three-dimensional infinite arrays of Cu(I) ions exhibited by  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$  in the solid state, *Chemical Communications* (2003) 956–957.
- [15] X.-Y. Liu, F. Mota, P. Alemany, J. J. Novoa, S. Alvarez, Association of two-coordinate copper(I) complexes: switching on and off Cu...Cu, ligand...ligand and Cu-ligand interactions, *Chemical Communications* (1998) 1149–1150.
- [16] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules*, Vol. 22 of International Series of Monographs in Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [17] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Johannopoulos, Iterative minimisation techniques for ab initio total energy calculations - molecular dynamics and conjugate gradients, *Review of Modern Physics* 64 (1992) 1045–1097.
- [18] Accelrys, San Diego, CA, CASTEP User Guide (1998).
- [19] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya, R. H. Nobes, Electronic structure, properties, and phase stabilities of inorganic crystals: a pseudopotential plane-wave study, *International Journal of Quantum Chemistry* 77 (2000) 895–910.
- [20] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integration, *Physical Review B* 13 (1976) 5188–5192.
- [21] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results, *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 (1996) 3859–3880.

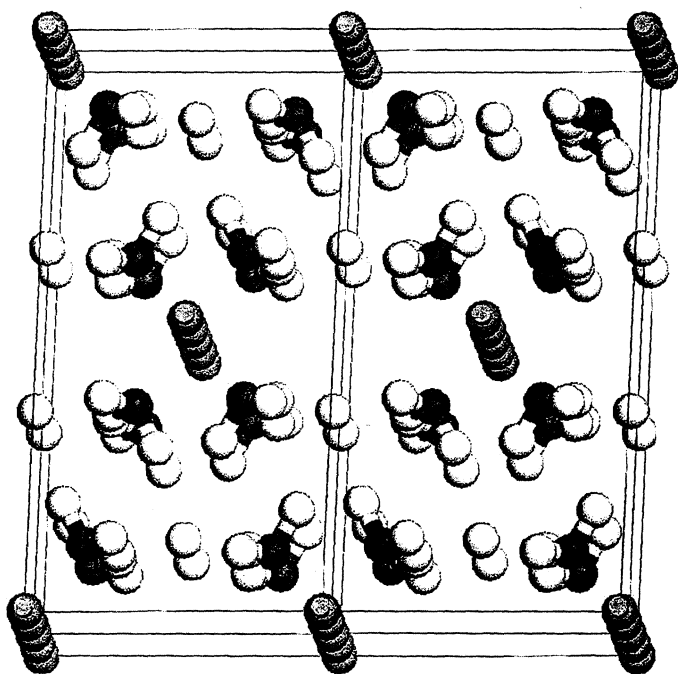


Fig. 1. The structure of monoclinic  $\text{Cu}[\text{NH}_3]_2\text{Br}$ . The important structural feature is the infinite Cu-chains running parallel to  $c$ .

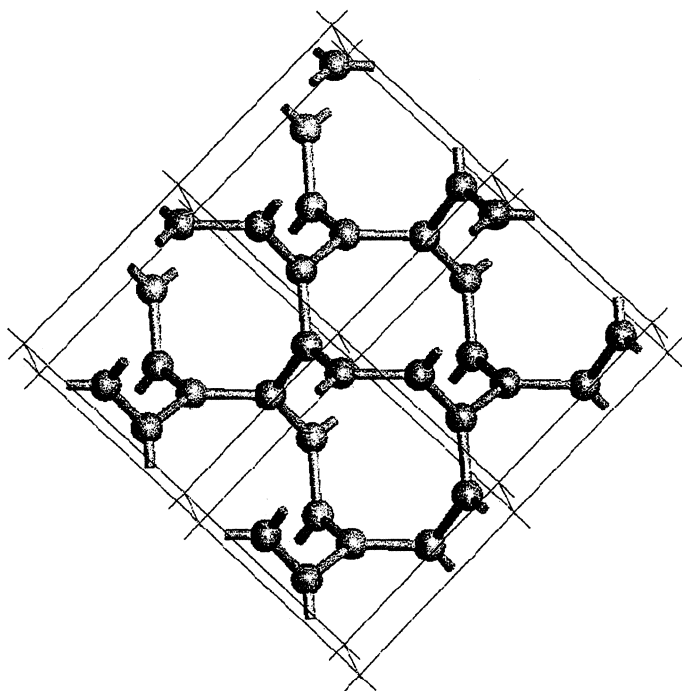


Fig. 2. The three-dimensional arrangement of Cu atoms in cubic  $\text{Cu}[\text{NH}_3]\text{Cl}$ . The lines joining atoms are a guide to the eye only, they do not represent bonds.

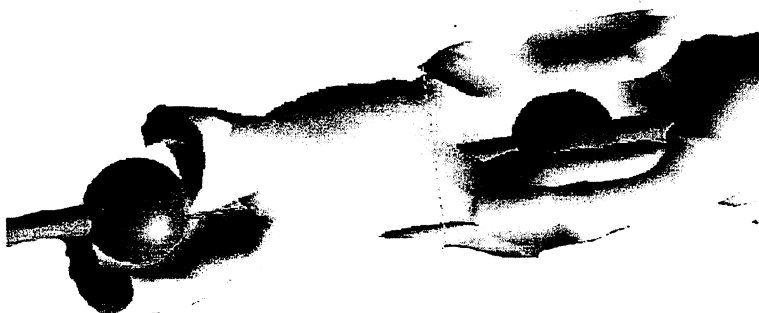


Fig. 3. Part of an isosurface representing the electron difference density  $\rho_{\text{cryst}} - \rho_{\text{atoms}}$  along an infinite chain of Cu-atoms running parallel to  $c$  in monoclinic  $\text{Cu}[\text{NH}_3]_2\text{Br}$ . The charge accumulation between the Cu atoms is obvious. As this is a charge difference density, charge accumulation due to the overlap of the atomic densities has been subtracted, and only the net accumulation is shown.

		Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br		Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl
		exp.	theo C2/c	theo C2/c
a	[Å]	6.602(1)	7.0695	6.9772
b	[Å]	12.879(2)	13.0095	12.6558
c	[Å]	5.861(1)	5.6744	5.4321
$\beta$	[°]	114.91(2)	112.05	111.37
V	[Å <sup>3</sup> ]	451.98(2)	483.69	446.68
Br / Cl	<i>y</i>	0.1324	0.14461	0.14880
N1	<i>x</i>	0.1777	0.18246	0.18775
	<i>y</i>	0.1219	0.11381	0.11609
	<i>z</i>	0.5977	0.60123	0.60464
H1	<i>x</i>	0.2990	0.28593	0.29102
	<i>y</i>	0.1220	0.10624	0.10895
	<i>z</i>	0.7740	0.78799	0.79877
H2	<i>x</i>	0.2640	0.26740	0.27410
	<i>y</i>	0.1290	0.12149	0.12380
	<i>z</i>	0.5090	0.48664	0.48457
H3	<i>x</i>	0.1190	0.10821	0.11212
	<i>y</i>	0.1760	0.18318	0.18735
	<i>z</i>	0.5880	0.59782	0.60147
Cu - Cu	[Å]	2.931	2.837	2.716
	pop.		0.37	0.17
Cu - N	[Å]	1.898	1.905	1.911
	pop.		0.26	0.18
N - H	[Å]	0.8 - 1.0	1.041	1.042
	pop.		0.75	0.73

Table 1

Comparison of the experimentally determined [14] and predicted structure of Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br and prediction of the structure of Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl. Cu occupies 000. Br/Cl is on  $\frac{1}{2}y\frac{1}{2}$ , all other atoms are on the general Wyckoff position 8*f*. While the experimentally determined N-H distances range from 0.8 - 1.0 Å, the calculated values are very similar for the three symmetrically independent N-H distances.

		Cu(NH <sub>3</sub> )Cl	
		exp.	theo.
a	[Å]	8.4135(8)	8.5660
Cu		0.38183	0.37711
N		0.51181	0.50563
Cl		0.23735	0.23471
H	x	0.465	0.43935
	y	0.582	0.58136
	z	0.575	0.57307
Cu - Cu	[Å]	2.979	3.029
bond pop.			-0.02
Cu - N	[Å]	1.894	1.907
bond pop.			0.20
N - H	[Å]	0.89(4)	1.038
bond pop.			0.74
Cu - Cl	[Å]	2.105	2.113
bond pop.			0.59

Table 2

Comparison of the experimentally determined [14] and predicted structure of cubic (I2<sub>1</sub>3) Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl. Cu, N and Cl atoms are located on *xxx*, while H occupies the general Wyckoff 24c position.